



RELATIONS STRUCTURES-PROPRIETES DANS LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$: SURSTRUCTURES, POLYMORPHISME, INCOMMENSURABILITE et CONDUCTIVITE

Olfa Labidi

► To cite this version:

Olfa Labidi. RELATIONS STRUCTURES-PROPRIETES DANS LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$: SURSTRUCTURES, POLYMORPHISME, INCOMMENSURABILITE et CONDUCTIVITE. Matériaux. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006. Français. NNT : . tel-00199221

HAL Id: tel-00199221

<https://theses.hal.science/tel-00199221>

Submitted on 18 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT



U. F. R. de CHIMIE



pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

par

Olfa LABIDI

**RELATIONS STRUCTURES-PROPRIETES DANS LE SYSTEME
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$: SURSTRUCTURES, POLYMORPHISME,
INCOMMENSURABILITE et CONDUCTIVITE**

soutenue le 05 décembre 2006

devant la commission d'examen :

Claudine FOLLET	Professeur	Présidente,
LAMAC, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis		
Vaclav PETRICEK	Senior Scientist	Rapporteur,
Institut de Physique, Académie des Sciences de République Tchèque, Prague		
Dominique GREBILLE	Professeur	Rapporteur,
Laboratoire CRISMAT, Université de Caen		
Michel DRACHE	Chargé de recherche CNRS	Examineur,
UCCS, Equipe de Chimie du Solide, Ecole de Chimie de Lille		
Pascal ROUSSEL	Chargé de recherche CNRS	Examineur,
UCCS, Equipe de Chimie du Solide, Ecole de Chimie de Lille		
Jean-Pierre WIGNACOURT	Professeur	Examineur,
UCCS, Equipe de Chimie du Solide, Ecole de Chimie de Lille		

Thèse préparée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS),
CNRS UMR 8012, ENSCL / USTL, BP 90 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Ce travail a été réalisé dans l'équipe Chimie du Solide de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) dirigée par Monsieur Edmond Payen, Professeur à l'Université des Sciences et Technologiques de Lille.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur Francis Abraham, Professeur à l'USTL et anciennement Directeur du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS), pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie Madame Claudine Follet, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes profonds remerciements vont également à Monsieur Vaclav Petricek, Senior Scientist à l'Institut de Physique, Académie des Sciences de République Tchèque, pour avoir participé au jury. Je lui suis reconnaissante de s'être déplacé jusque Lille malgré son emploi du temps chargé et d'avoir accepté de lire et juger ce mémoire, bien consciente de l'effort linguistique demandé. Je tiens également à le remercier pour son aide précieuse à la résolution structurale en 4D.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Dominique Grebille, Professeur à l'Université de Caen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie vivement Monsieur Jean-Pierre Wignacourt, Professeur à l'USTL, qui a dirigé mes recherches et Monsieur Michel Drache, Chargé de recherches CNRS à l'UCCS. Ils ont contribué par leurs compétences et leurs conseils au bon déroulement de ce travail. Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Pascal Roussel, Chargé de recherches CNRS à l'UCCS pour son aide précieuse et son encadrement en ce qui concerne toutes les études structurales. Je tiens aussi à remercier Monsieur Pierre Conflant, Professeur à l'ENSCL, pour tous les thermodiffractogrammes Guinier-Lenné. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère gratitude.

Je remercie également tous les membres du laboratoire pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Parmi les nombreuses personnes qui ont contribué à ce travail, je tiens à remercier tout particulièrement Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'ENSCL.

Un grand merci à Marielle Huvé, Professeur à l'USTL, qui a réalisé les clichés de diffraction électronique et m'a aidée à les interpréter ; à Olivier Mentré, Chargé de recherches CNRS à l'UCCS et à Marie Colmont, Maître de Conférences à l'ENSCL pour toutes les discussions fructueuses.

Je remercie Didier LeMaguer, Ingénieur de recherches à l'ENSCL, pour toutes les analyses sur monocristaux par microsonde électronique.

Tout spécialement un grand merci à Laurence Burylo, Nora Djelal, Françoise Ratajczak et Edouard Capoen pour leur disponibilité, leur efficacité et leur gentillesse.

MERCI à mes camarades Laurence G., Ghislaine, Sybille, Alexandrine, Aurélie, Greg, Emilie B., petit Saïd, Moha, Chanapa, Matthieu, Siham, Mohamed pour leur soutien, leur aide et leur bonne humeur.

Introduction.....	1
Synthèse des poudres.....	5
Chapitre I. Surstructures dérivées de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$.....	7
I.1. Rappels bibliographiques.....	7
I.2. Familles $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$	14
I.2.1. Résolutions structurales de la série $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$)...16	
I.2.2. Résolutions structurales de la série $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$).....19	
I.2.3. Résolutions structurales dans la série $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$22	
I.3. Interprétation structurale.....	26
Bilan.....	34
 Annexe I.....	 37
 Chapitre II. PbBiXO_5 ($\text{X}=\text{V}, \text{P}, \text{As}$).....	 57
II.1. PbBiVO_5	57
II.1.1. Historique.....	57
II.1.2. Comportement thermique.....	57
II.1.2.a. Analyse thermique différentielle.....	58
II.1.2.b. Analyse calorimétrique différentielle.....	59
II.1.2.c. Diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température.....	60
II.1.2.d. Dilatométrie.....	61
II.1.3. Résolution structurale de la forme α	62
II.1.3.a. Synthèse de monocristaux.....	62
II.1.3.b. Définition d'une macle.....	62
II.1.3.c. Caractérisation structurale de $\alpha\text{-PbBiVO}_5$	63
II.1.4. Résolution structurale de la forme β	66
II.1.4.a. Détermination structurale.....	66
II.1.4.b. Description structurale.....	67
II.1.5. Evolution structurale $\alpha \rightarrow \beta$	70
II.2. PbBiPO_5	71
II.3. PbBiAsO_5	74
II.3.1. Comportement thermique.....	74

II.3.2. Résolution structurale de β -PbBiAsO ₅ à température ambiante.....	74
II.4. Solutions solides.....	76
II.4.1. PbBiV _{1-x} P _x O ₅	76
II.4.2. PbBiV _{1-x} M _x O _{5±y} (M=Mn, Cr).....	77
II.4.3. PbBiX _{1-x} As _x O _{5±y} (X=V, P).....	77
Bilan.....	78

Annexe II.....81

Chapitre III. Pb₂BiVO₆.....89

III.1. Rappels bibliographiques.....	89
III.2. Comportement thermique.....	91
III.2.1. Diffraction des rayons X en fonction de la température.....	91
III.2.2. Analyse thermique différentielle.....	91
III.3. Détermination structurale de α -Pb ₂ BiVO ₆ sur monocristal.....	93
III.4. β -Pb ₂ BiVO ₆	96
III.4.1. Comportement thermique.....	96
III.4.2. Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	97
III.4.3. Résolution structurale de β -Pb ₂ BiVO ₆ à température ambiante.....	100
III.5. Solutions solides.....	117
III.5.1. Pb ₂ BiV _{1-x} Mn _x O _{6±y}	118
III.5.2. Pb ₂ BiV _{1-x} P _x O ₆	121
III.5.3. Pb ₂ BiV _{1-x} Cr _x O _{6±y}	128
III.5.4. Pb _{2-x} Mn _x BiVO _{6±y}	128
III.6. Discussion structurale.....	129
Récapitulatif - Richesse du composé Pb ₂ BiVO ₆	136

Annexe III.....139

Chapitre IV. Propriétés électriques.....151

IV.1. Principe et conditions opératoires.....	151
IV.1.1. Mesures de conductivité électrique.....	151
IV.1.2. Mesures sous pressions partielles d'oxygène.....	153

IV.2. Séries $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$).....	155
IV.2.1. Comportement électrique.....	155
IV.2.2. Comparaison des conductivités électriques.....	158
IV.2.3. Sous différentes pressions d'oxygène.....	159
IV.3. Famille $n\text{PbO-BiVO}_4$ ($n=1$ et $n=2$).....	161
IV.3.1. PbBiXO_5 ($X=\text{V}, \text{P}, \text{As}$) et solutions solides dérivées.....	161
IV.3.2. Pb_2BiVO_6 et les solutions dérivées.....	163
IV.3.3. Comparaison des conductivités électriques.....	166
Bilan.....	168
 Conclusion.....	171
 Bibliographie.....	175

Introduction

La recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques de plus en plus performantes ou l'amélioration de produits existants, constitue un enjeu stratégique pour de nombreux pays dans un large éventail de domaines. A cette course, l'Equipe de Chimie du Solide de l'Unité de Catalyse (UCCS) participe depuis maintenant deux décennies dans la mise en évidence de nouveaux composés à base de bismuth.

Cet élément présente un doublet non liant $6s^2$ dans sa structure électronique capable de générer des propriétés particulières aux matériaux en intervenant sous différents aspects. Il peut ainsi favoriser la polarisation des composés et l'apparition de propriétés liées à l'absence de symétrie telle que la piézoélectricité. La paire libre confère au bismuth une polarisabilité élevée qui, facilitant la mobilité des ions en son voisinage, induit des propriétés de conduction ionique intervenant dans un nombre considérable d'applications, en particulier dans le domaine énergétique.

Les matériaux oxydes présentent un large éventail de développements dû à leurs grandes stabilités. Ils occupent de ce fait une place importante parmi les composés étudiés au sein de l'Equipe CS de l'UCCS, particulièrement par les Groupes de Recherche « Oxydes innovants et phases dérivées » et « Matériaux conducteurs par ions oxyde ». L'oxyde de bismuth cristallise de 730°C à sa fusion à 825°C, dans une structure type fluorine un quart déficitaire en anions et désordonnée (forme δ) [Gattow 1962]. Cette variété cubique présente alors une conductivité ionique de l'ordre de 1 S.cm^{-1} . Cette valeur est atteinte par la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) mais à une température plus élevée (1000°C). Or, lors du refroidissement de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la présence d'une transition de phase « destructrice de céramiques » empêche la valorisation de cette propriété.

L'ion Pb^{2+} , isoélectronique de Bi^{3+} présente des caractéristiques analogues. La substitution du bismuth par le plomb permet la stabilisation de solutions solides et génère la formation de lacunes anioniques, élément favorable à la mobilité des ions. Dans le système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, les composés les plus intéressants $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}\text{-}\beta$ [Demonchy 1980, Honnart 1983] sont stables uniquement à haute température et se transforment lors du refroidissement.

Dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$, l'usage comme dopant de Bi_2O_3 , d'un oxyde de métal à haut degré d'oxydation tel que V_2O_5 ou P_2O_5 , est un facteur de stabilisation des structures type fluorine [Portefaix 1997, Benkaddour 2002]. L'implication de cet oxyde conduit à la formation de composés définis comportant des anions tétraédriques. Parmi les structures en feuillets de type Aurivillius [1937], $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ composé mis en évidence au laboratoire, la

présence d'anions tétraédriques $\text{VO}_{3,5}^{2-}$ déficitaires en oxygène et désordonnés, confère à la forme haute température (γ) une exceptionnelle conductivité anionique [Debreuille-Gresse 1986] ; cette propriété a pu être exploitée à une température modérée de 300°C dans une série de solutions solides dérivées de $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, les BiMeVO_x , obtenus par substitution partielle du vanadium par différents métaux tels que Cu, Co, Ta, Nb... [Abraham 1990, Vannier 1993, Vannier 1994, Théry 1996]. La substitution en taux plus ou moins important d'éléments (anions ou cations) est envisageable dans de nombreux composés définis avec conservation d'une structure étroitement apparentée à la structure originale. Dans un domaine de solution solide, les propriétés peuvent être amplifiées par une caractéristique de la substitution réalisée : conductivité améliorée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges ou du taux de lacunes dans le sous-réseau des ions mobiles, piézo/ferroélectricité exacerbée par l'introduction d'un élément à structure électronique anisotrope. Si une transition de phase survient en fonction de la température, la modulation de cette température peut s'avérer intéressante. En effet, les propriétés non linéaires sont d'autant plus prononcées que l'on s'approche de la phase prototype haute température ; pour exploiter les propriétés d'une phase haute température, par exemple la conductivité par ions O^{2-} , d'une phase issue de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, il est primordial d'éviter aux céramiques le stress mécanique lié à toute transition à partir de cette forme.

Les matériaux, comportant des anions tétraédriques comme les vanadates ou arsénates, sont souvent le siège de transitions faisant intervenir des réarrangements structuraux correspondant généralement à la réorientation des anions. Celles-ci peuvent conduire à des propriétés non linéaires telle que la ferroélasticité, lorsqu'il s'agit d'une variation de déformation spontanée (BiVO_4 [Dudnik 1978]), la ferroélectricité lorsqu'il y a évolution d'un moment dipolaire ($\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-}\alpha$ [Gene 1975, Brixner 1975, Kasatani 1991]).

Ces propriétés ont suggéré un vif intérêt des chercheurs pour le système ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$. Des études ont révélé l'existence de plusieurs composés définis comme PbBiVO_5 [Brixner 1974], Pb_2BiVO_6 [Mizrahi 1995] et Pb_4BiVO_8 [Mizrahi 1995] mais elles sont restées incomplètes à ce jour. Il nous a paru intéressant de les poursuivre avec l'espoir de mettre en évidence de nouveaux composés type oxyvanadates de bismuth et de plomb. Les ions Pb^{2+} et Bi^{3+} sont isoélectroniques et donc difficilement différenciables aux rayons X. Pour contourner cet obstacle, l'étude a été prolongée vers les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-V}_2\text{O}_5$, avec d'autres éléments M à degré d'oxydation 2+ de tailles voisines, Sr, Cd et Ca.

La description des travaux effectués et des résultats sur le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ se fera à partir des matériaux les plus riches en bismuth allant vers les teneurs en dopants plus

importantes. Le diagramme, *fig.1*, visualise les composés connus au début de nos travaux $\text{Pb}_5\text{Bi}_{17}\text{V}_5\text{O}_{43}$ [Roussel 2002], $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ [Giraud 2003], $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ [Lee 2002] qui dérivent de la structure fluorine type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Hormis $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$, les structures ont été toutes résolues. Afin d'identifier la position du plomb au sein de ce matériau la synthèse de composés homologues $\text{MBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$) a été envisagée. L'étude des structures cristallines des trois compositions a révélé l'existence de solutions solides. L'utilisation de ces trois éléments a également été appliquée à la composition $\text{M}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$. Les affinements structuraux ont montré des phases non stoechiométriques. Une solution solide $\text{Pb}_{5(1-x)}\text{Bi}_{18+5x}\text{V}_4\text{O}_{42+2.5x}$ a été identifiée sur poudre. Des cristallisations aux taux $x = 0,4$ et $0,7$ ont permis de mettre en évidence trois structures différentes. Le panel des structures type fluorine issues des compositions testées est rassemblé dans le **chapitre I** et une étude structurale est menée.

Dans le système binaire $\text{BiVO}_4\text{-}n\text{PbO}$, PbBiVO_5 ($n=1$) avait été identifié [Brixner 1974] mais la structure cristalline proposée restait incertaine [Ling 1985, Vannier 1992]. Les études thermiques et structurales ont été reprises et sont présentées dans le **chapitre II**. Une transition de phase a été mise en évidence et les structures des deux formes (basse et haute température) ont été résolues à l'ambiante et à 530°C . La transposition au phosphate et à l'arsenic a permis de préparer le composé isotype PbBiPO_5 , et de déterminer la structure de PbBiAsO_5 , isotype à température ambiante de la forme haute température de PbBiVO_5 . Des substitutions par le phosphore, le manganèse, le chrome et l'arsenic sur le site du vanadium ont été testées afin d'abaisser la température de transition et éviter ainsi un stress mécanique lors du façonnage de céramiques.

L'existence du composé Pb_2BiVO_6 ($n=2$) avait été également signalée [Mizrahi 1995] dans ce même système binaire $\text{BiVO}_4\text{-}n\text{PbO}$. Ce composé adopte plusieurs formes selon la température. Nous avons pu montrer que la séquence de transition de phase annoncée dans la littérature était incomplète et dans le **chapitre III**, nous présentons la version rectifiée en réévaluant le comportement thermique de Pb_2BiVO_6 . Les phases α , β , δ , mélange γ et δ sont observées successivement en fonction de la température. Afin de comprendre le mécanisme transitionnel par examen des structures, des préparations de monocristaux ont été entreprises. La structure de la phase α a été résolue. La forme $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ normalement stable sur un domaine étroit de température a pu être stabilisée à température ambiante permettant ainsi une résolution fiable ; sa structure incommensurable a été déterminée de façon originale dans un

formalisme en 4 dimensions. Des substitutions cationiques ont été également envisagées afin de stabiliser les formes identifiées à haute température. Des phases α' et δ' stables à température ambiante ont été obtenues par le remplacement du vanadium par du manganèse et du phosphore, leurs structures dérivant étroitement des formes α , et δ étudiée à 680°C par Evans [2002]. En fin de chapitre, une synthèse des résultats permet de cerner les réarrangements structuraux apparaissant lors des transitions de phase $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$.

Dans le **chapitre IV**, les propriétés électriques des composés $MBi_6V_2O_{15}$, $M_3Bi_{18}V_4O_{42}$ ($M=Pb, Sr, Cd, Ca$), des matériaux $n=1, n=2$ du système binaire $PbO-nBiVO_4$ et des solutions solides dérivées ont été étudiées. Deux compositions issues de chaque famille structurale ont été choisies : $Sr_3Bi_{18}V_4O_{42}$ et $Pb_2BiV_{0.75}P_{0.25}O_6$ pour des mesures sous pressions partielles d'oxygène. Ceux-ci seraient vraisemblablement et respectivement des conducteurs ionique et mixte ionique-électronique de type p. Finalement, les conductivités électriques des matériaux les plus conducteurs de chaque famille ont été enfin comparées à celles de composés témoins et des corrélations structures – propriétés électriques ont été discutées.

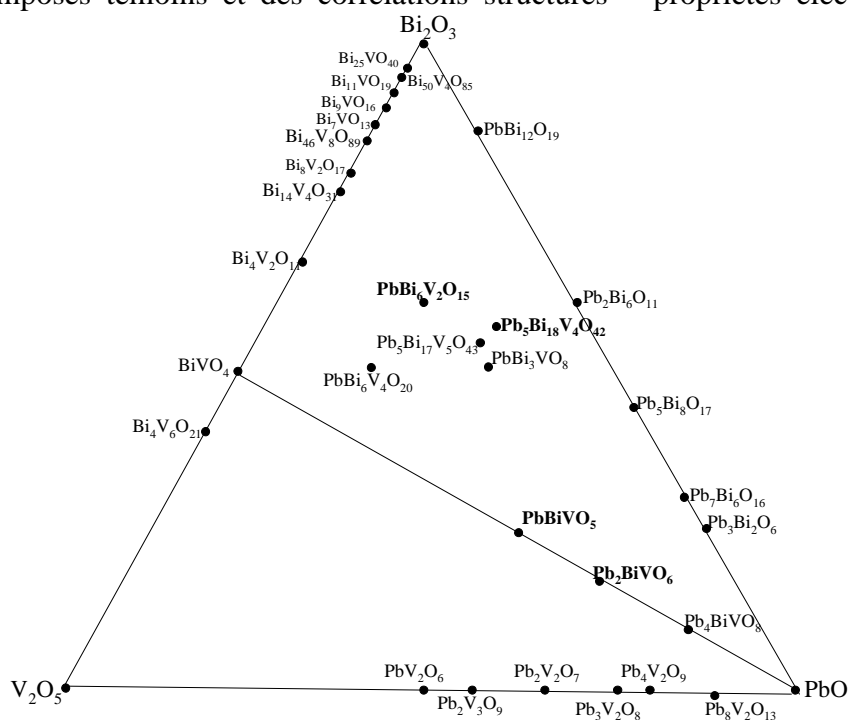


Figure 1 : Composés définis issus du diagramme ternaire $PbO-Bi_2O_3-V_2O_5$

Notons enfin que, pour alléger la lecture du manuscrit, tous les tableaux de résultats d'affinement (conditions d'enregistrement, positions atomiques, facteurs d'agitations thermiques anisotropes, distances interatomiques) sont reportés en annexe de chaque chapitre.

Synthèses des poudres

Pour tous les matériaux synthétisés au cours de ce travail, les stratégies de synthèse sont semblables et plutôt que de répéter dans chaque partie le protocole expérimental utilisé, nous avons choisi de le reporter au début du manuscrit.

Les échantillons ont été synthétisés par voie solide dans des nacelles en or. Ils ont été préparés à partir des oxydes purs tels que PbO préalablement porté à 600°C pour éliminer toutes traces de carbonates et d'oxydes à degrés d'oxydation supérieurs tels que Pb₂O₃ ou Pb₃O₄, Bi₂O₃ préalablement décarbonaté à 600°C, V₂O₅, (NH₄)₂HPO₄, As₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, SrCO₃, CdO et CaCO₃. Les composés phosphates, pesés dans les proportions stoechiométriques, ont été broyés dans un mortier d'agate puis portés lentement jusqu'à 300°C afin d'évacuer sous forme volatile NH₃ et H₂O provenant de la décomposition de (NH₄)₂HPO₄. Les mélanges contenant V₂O₅ sont chauffés à 600°C pendant une nuit afin de permettre à cet oxyde de réagir avant la fusion.

Après homogénéisation, les produits, qui peuvent être identifiés suivant le formalisme nPbO-BiVO₄ avec n=1, 2, sont traités thermiquement pour des durées de 24 heures, après trempe depuis 850°C pour n=1, 700°C pour n=2, et broyages intermédiaires.

Les mélanges à base de SrCO₃, CdO et CaCO₃ réagissent par traitement à 600°C/1 nuit puis 850°C pendant 72 heures.

La reproductibilité des clichés de diffraction obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier-de Wolff marque la fin de la réaction.

Chapitre I

Surstructures dérivées de



La variété $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de structure fluorine, est connue à ce jour comme le meilleur composé conducteur anionique à haute température. Pour obtenir une structure possédant une mobilité ionique significative, la polarisabilité du sous réseau cationique est un élément bénéfique à la conductivité et cette polarisabilité est d'autant plus élevée que la teneur en bismuth est importante. Dans le but de rechercher des phases aux propriétés conductrices plus performantes que celles obtenues jusqu'alors, notre étude s'est donc portée dans le domaine plus riche en bismuth. Cette extension nous a amené à synthétiser des échantillons tels que $\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ [Lee 2002] considéré comme un composé défini du système ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et découlant de la structure fluorine. Or, sa structure n'est toujours pas connue avec précision à ce jour. La détermination structurale par diffraction des rayons X n'est pas adaptée pour différencier un site plomb d'un site bismuth, le plomb et le bismuth ayant le même nombre d'électrons ; des cations tels que strontium, calcium et cadmium de rayons ioniques voisins ont par conséquent été insérés à la place du plomb. Ces substitutions cationiques ont également été testées sur le composé vanadate $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ [Giraud 2003] déjà étudié au laboratoire. La substitution du plomb par le bismuth dans ce modèle vanadate a été également essayée afin de mettre en évidence une solution solide $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ et tenter de situer des composés définis. Une interprétation structurale a enfin été réalisée afin de dessiner un schéma général d'arrangement cationique.

I.1. Rappels bibliographiques

Six formes de Bi_2O_3 dénommées α , β , γ , δ , ω et ε ont été reportées à ce jour dans la littérature :

>> la forme α , stable à température ambiante, cristallise dans une maille monoclinique $a=5.8496(3)\text{\AA}$, $b=8.1648(4)\text{\AA}$, $c=7.5101(4)\text{\AA}$, $\beta=112.977(3)^\circ$ dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ [Sillen 1941, Malmros 1970].

>> la phase β , métastable, apparaît vers 650°C lors du refroidissement lent de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (forme haute température), ou par trempe de Bi_2O_3 fondu. Vers 550°C - 500°C , elle se transforme en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. β cristallise dans une maille quadratique $a=7.738(3)\text{\AA}$ et $c=5.731(3)\text{\AA}$. Deux groupes d'espace ont été proposés : $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ selon Harwig [1978] et Blower [1988], et $\text{P}\bar{4}\text{b}2$ selon Sillen [1937] et Gattow [1964].

>> la variété γ , également métastable, apparaît lors du refroidissement de la phase δ - Bi_2O_3 vers 635°C et peut être stabilisée à température ambiante en présence d'« impuretés ». γ - Bi_2O_3 , cristallise dans une maille cubique centrée $a=10.2501(5)\text{\AA}$ [Radaev 1992], isotype de la sillénite $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ou BiGeO_{20} [Sillen 1937].

>> la forme haute température δ , *fig.I.1*, apparaît à 728°C par chauffage de la forme α et demeure stable jusqu'à la fusion à 825°C . Elle présente une structure type fluorine ($a=5,5649(9)\text{\AA}$ à 778°C , $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) lacunaire en oxygènes [Battle 1983, Depero 1996], *fig.I.1*. Elle est connue comme le meilleur conducteur par ions oxydes dans cette gamme de température. Azad [1994] et Sammes [1999] ont répertorié les différents dopants permettant de stabiliser δ - Bi_2O_3 .

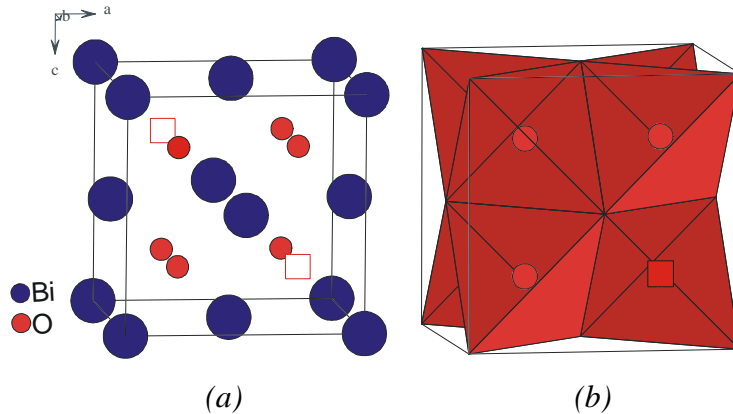


Figure I.1. : Structure δ - Bi_2O_3 lacunaire en oxygènes (a) et présentée en termes d'arrangements OBi_4 et $\square\text{Bi}_4$ (b).

>> la variété ω est une phase métastable obtenue par transformation de α - Bi_2O_3 à 800°C sur un substrat BeO. ω - Bi_2O_3 se modifie à son tour en δ - Bi_2O_3 à 900°C . ω cristallise dans une maille triclinique avec les paramètres de maille : $a=7.2688(4)\text{\AA}$, $b=8.6390(6)\text{\AA}$, $c=11.9698(8)\text{\AA}$, $\alpha=87.713(6)^\circ$, $\beta=93.227(6)^\circ$, $\gamma=86.653(4)^\circ$ [Gualtieri 1997].

>> En 2006, un nouveau polymorphe ε - Bi_2O_3 a été préparé par traitement hydrothermal, ε est vraisemblablement stabilisé par des traces de manganèse ou d'autres dopants. Il se transforme irréversiblement à 400°C en α - Bi_2O_3 et cristallise dans une maille orthorhombique $a=4.9555(1)\text{\AA}$, $b=5.5854(2)\text{\AA}$, $c=12.7299(3)\text{\AA}$ avec le groupe d'espace $Pbn\bar{b}$ [Cornei 2006].

En raison de l'excellente conduction ionique de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ d'environ 1 S.cm^{-1} à 750°C , les propriétés conductrices de ces différentes formes ont été très largement étudiées [Harwig 1979]. Il a été ainsi montré que les formes α et γ présentent une conductivité majoritairement électronique ; en revanche, les formes β et δ possèdent une conductivité purement ionique.

De nombreux oxydes à base de bismuth adoptent des structures étroitement liées à la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

En 1995, Jie réexamine les systèmes ternaires $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\text{As}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ et établit l'existence du composé $\text{PbBi}_6\text{X}_2\text{O}_{15}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{P}, \text{As}$). Selon lui, $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ est orthorhombique $a=11.970\text{\AA}$, $b=11.023\text{\AA}$, $c=17.324\text{\AA}$. En 2002, Lee indexe le diffractogramme sur poudre de $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ avec un paramètre a doublé et propose la maille orthorhombique $a=23.983(18)\text{\AA}$, $b=17.172(13)\text{\AA}$, $c=11.092(11)\text{\AA}$ mais la structure, jusqu'alors, n'a pas été résolue. Cependant les différents auteurs s'accordent pour conclure que ce composé dérive structuralement de la forme cubique, de type fluorine, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. L'introduction de phosphore et d'arsenic sur le site du vanadium dans $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ conduit à des solutions solides totales $\text{PbBi}_6\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{15}$ et $\text{PbBi}_6\text{V}_{2-x}\text{As}_x\text{O}_{15}$ [Lee 2002, 2004]. Par contre, quand $\text{PbBi}_6\text{P}_2\text{O}_{15}$ est dopé à l'arsenic, une solution solide partielle $\text{PbBi}_6\text{P}_{2-x}\text{As}_x\text{O}_{15}$ est obtenue avec une région biphasée pour les compositions x comprises entre 0.30 et 1.55. Une solution solide complète $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ est également observée. En 2003, Lee conclut que les matériaux $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$, $\text{PbBi}_6\text{P}_2\text{O}_{15}$, $\text{PbBi}_6\text{As}_2\text{O}_{15}$ et $\text{SrBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ sont isostructuraux. Les conductivités menées sur ces matériaux diminuent dans l'ordre : $\text{SrBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15} > \text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15} > \text{PbBi}_6\text{As}_2\text{O}_{15} > \text{PbBi}_6\text{P}_2\text{O}_{15}$.

En 2000, Giraud isole et caractérise au laboratoire de nouveaux composés de formulation $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{X}_4\text{O}_{42}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{V}, \text{As}$) et de structure dérivée du type fluorine. La structure de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$ a été déterminée par diffraction synchrotron sur monocristal. Ce travail a fait partie de l'étude menée par la société DuPont sur l'influence de l'absorption sur la résolution structurale et les données ont donc été collectées avec une longueur d'onde très courte. De ce fait aucune correction d'absorption n'a été appliquée à ces données. Une maille monoclinique, I2/m , $a=11.885(2)\text{\AA}$, $b=11.540(2)\text{\AA}$, $c=15.636(3)\text{\AA}$ et $\beta=90.23(3)^\circ$ a été utilisée. La structure peut se décrire par l'enchaînement d'atomes de plomb et de groupements phosphates désordonnés constituant un assemblage bidimensionnel parallèle au plan (a,c) . Entre ces couches, se situent des couches Bi-O parallèles au plan (a,c) pour former un assemblage tridimensionnel. On peut également considérer cette structure comme un empilement de 2 couches $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{30}$ prenant en « sandwich » une couche $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_6\text{O}_{24}$, *fig.I.2*. Le remplacement du phosphore par du vanadium ou l'arsenic a conduit à deux phases isotypes

$\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{As}_4\text{O}_{42}$. Les paramètres de maille obtenus après affinement des diagrammes de poudre sont respectivement :

$a=12.009(4)\text{\AA}$, $b=11.711(5)\text{\AA}$, $c=16.143(7)\text{\AA}$ et $\beta=90.11(2)^\circ$ pour le vanadate

$a=12.050(3)\text{\AA}$, $b=11.701(4)\text{\AA}$, $c=16.045(5)\text{\AA}$ et $\beta=89.90(2)^\circ$ pour l'arséniate

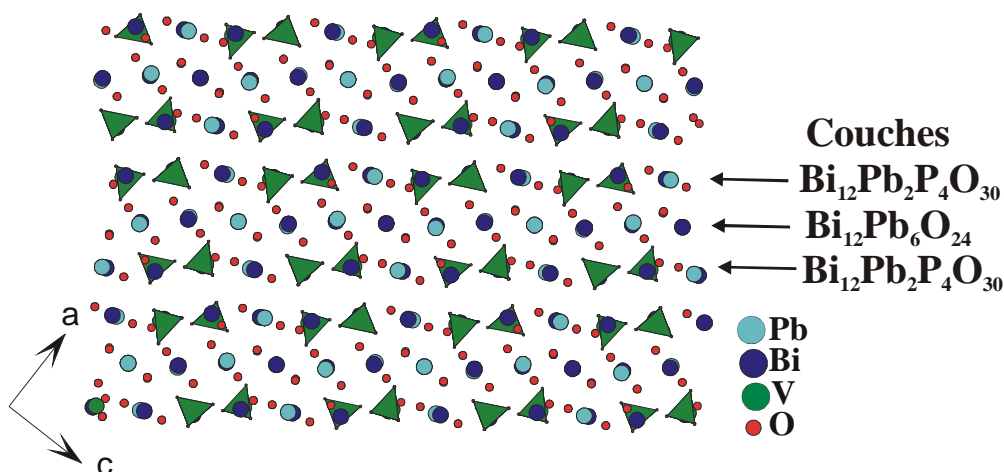


Figure I.2. : Empilement de couches ($\text{Bi}_{12}\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{30}$, $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_6\text{O}_{24}$, $\text{Bi}_{12}\text{Pb}_2\text{P}_4\text{O}_{30}$) dans $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$

La conductivité de ces matériaux augmente dans le sens phosphate, arséniate, vanadate, *fig.I.3*.

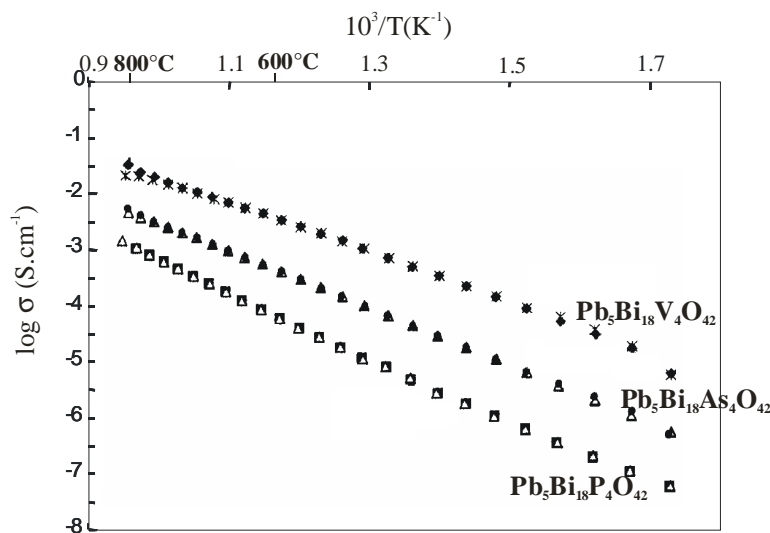


Figure I.3. : Conductivités de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{X}_4\text{O}_{42}$ ($X=\text{V}, \text{P}, \text{As}$) [Giraud 1999]

Dans le ternaire, d'autres composés de formule $\text{Pb}_5\text{Bi}_{17}\text{X}_5\text{O}_{43}$ ($X=\text{P}, \text{V}, \text{As}$) ont été également identifiés [Roussel 2002]. $\text{Pb}_5\text{Bi}_{17}\text{P}_5\text{O}_{43}$ a été découvert en tentant de préparer PbBi_3PO_8 et ce composé cristallise dans une surstructure de la forme haute température $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Celle-ci a été résolue à l'aide du rayonnement synchrotron : $a=11.341(2)\text{\AA}$, $b=16.604(3)\text{\AA}$, $c=11.432(2)\text{\AA}$ et $\beta=93.73(3)^\circ$ et le groupe d'espace Im . Une expérience

combinée à la diffraction des neutrons sur poudre a été effectuée afin de vérifier l'exacte position des oxygènes et des atomes lourds Bi et Pb contenus dans la formule. La structure peut se décrire par une séquence mixte comprenant un plan (Bi, Pb)P2 pris entre deux plans (Bi, Pb)(P1, P3). Là encore, elle peut être considérée comme une suite de couches ($\text{Bi}_{10}\text{Pb}_6\text{P}_2\text{O}_{26}$, $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, $\text{Bi}_{10}\text{Pb}_4\text{P}_4\text{O}_{29}$) contenant toutes des atomes phosphore.

En 1995, Jie établit l'existence de PbBi_3PO_8 ($a=11.756\text{\AA}$, $b=15.604\text{\AA}$) et en 2005, Steinfink réussit à résoudre la structure cristalline dans une maille quadratique $a=11.733(2)\text{\AA}$, $c=15.587(3)\text{\AA}$, $I4mm$. Il décrit uniquement la structure par l'environnement des atomes lourds et compare avec la structure $\text{PbBi}_3\text{V}_{0.909}\text{O}_{7.82}$ de Jie [1995] déterminée sur poudre, également dans une maille quadratique $a=11.844\text{\AA}$, $b=16.056\text{\AA}$ de groupe d'espace $I4mm$ et isostructurale. Ces composés dérivent également de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

En 2005, l'équipe de Darriet s'intéresse aux composés issus de la série $\text{Bi}_{18-4m}\text{X}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ ($X=\text{V}, \text{P}$) où m ($0 \leq m \leq 1$) est le rapport du nombre de couches $[\text{Bi}_{14}\text{X}_4\text{O}_{31}]$ sur le nombre total de couches définissant le composé. Darriet [2005] détermine par diffraction des rayons X sur monocristal la structure du composé qu'il formule $\text{Bi}_{46}\text{P}_8\text{O}_{89}$ ($m=\frac{2}{3}$). Celui-ci cristallise dans une maille monoclinique, groupe d'espace $C2/m$, avec les paramètres de maille $a=19.6073(4)\text{\AA}$, $b=11.418(4)\text{\AA}$, $c=21.1119(4)\text{\AA}$ et $\beta=112.14(3)^\circ$. Sa structure dérive de la forme fluorine déficitaire en oxygène et peut se décrire également par la séquence : 2 couches mixtes bismuth et phosphore $[\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}]$ + 1 couche simple bismuth $[\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}]$. Auparavant, Watanabe [1997, 1998] avait mis en évidence ce composé $\text{Bi}_{46}\text{P}_8\text{O}_{89}$ qu'il avait formulé $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$, son diagramme de poudre avait été indexé dans une maille triclinique $a=11.366(1)\text{\AA}$, $b=11.369(1)\text{\AA}$, $c=20.453(3)\text{\AA}$, $\alpha=77.535(8)^\circ$, $\beta=86.214(9)^\circ$, $\gamma=119.565(7)^\circ$.

En 2005, Mauvy découvre également $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, premier membre ($m=1$) de la série $\text{Bi}_{18-4m}\text{P}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. La structure de $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ a été résolue dans une maille monoclinique en $C2/c$ $a=19.2745(4)\text{\AA}$, $b=11.3698(4)\text{\AA}$, $c=52.4082(4)\text{\AA}$, $\beta=93.63(3)^\circ$. Elle correspond à une surstructure de la fluorine où les atomes de bismuth et phosphore sont parfaitement ordonnés avec une périodicité de 16 couches décrivant la maille le long de l'axe c . Tous les sites oxygènes sont pleinement occupés et la structure est totalement ordonnée. La structure a été également considérée comme un empilement de deux types de couches de compositions respectives $\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}$ et $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$. Or, nous n'avons pas retrouvé cette séquence dans la structure et après examen des couches, nous avons discerné la suite d'empilement de couches $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ suivant l'axe c et également l'assemblage de couches $\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}$ et $\text{Bi}_{12}\text{P}_6\text{O}_{33}$ suivant l'axe a , *fig.I.4*.

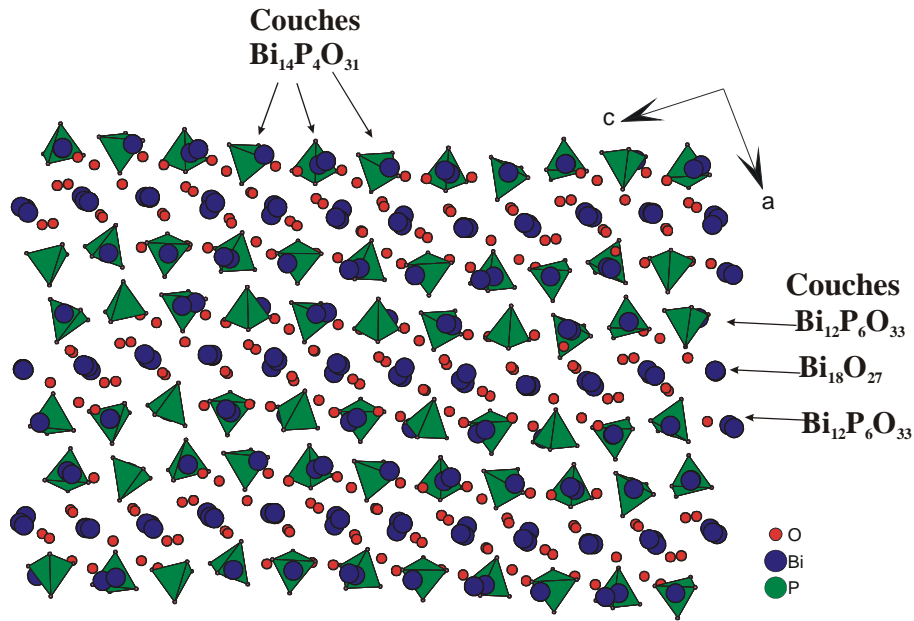


Figure I.4 : Projection (010) de la structure de $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ décrites en couches

Le composé $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$, identifié comme le terme $m=\frac{1}{3}$ de la série $\text{Bi}_{18-4m}\text{V}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ a été reporté dans le diagramme binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [Mauvy 2005] ; il est également monoclinique (groupe d'espace $I2/m$) avec les paramètres $a=11.8123(3)\text{\AA}$, $b=11.7425(2)\text{\AA}$, $c=16.5396(2)\text{\AA}$, $\beta=90.14(1)^\circ$. Ce composé est uniquement stable après une trempe à l'air depuis 920°C . Son recuit à basse température donne lieu à une décomposition en deux phases : une forme de type sillénite [Soubeyroux 1990, Radaev 1992] et une de type fluorine. La qualité des cristaux de $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ n'a pas permis une détermination structurale fiable et en particulier celles des positions des oxygènes. Mauvy [2005] explique ce problème par l'instabilité thermique de $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$; il réussit à placer les atomes lourds ce qui permet d'annoncer la séquence : 1 couche $[\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}]$ + 2 couches $[\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}]$, fig.I.5.

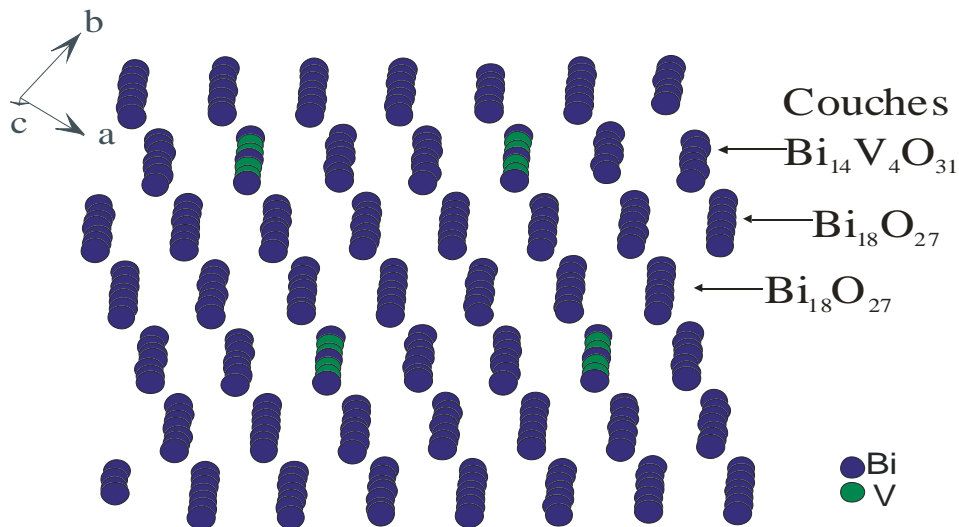


Figure I.5.: Vue d'un empilement de 2 couches $\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}$ et 1 couche $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$ dans $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$

Watanabe [1997] a identifié le composé $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ qui cristallise dans un système triclinique $a=11.545(2)\text{\AA}$, $b=11.547(1)\text{\AA}$, $c=20.665(3)\text{\AA}$, $\alpha=76.27(1)^\circ$, $\beta=87.51(1)^\circ$, $\gamma=119.82(1)^\circ$. Par contre, selon Darriet [2005], ce composé (correspondant au terme $m=\frac{2}{3}$ de la série $\text{Bi}_{18-4m}\text{M}_{4m}\text{O}_{27+4m}$) est monoclinique : $a=20.0100(4)\text{\AA}$, $b=11.6445(4)\text{\AA}$, $c=20.4136(4)\text{\AA}$ et $\beta=107.27(3)^\circ$, le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$. La structure correspond à la superposition le long de l'axe c de 6 couches atomiques avec deux fois la séquence : 2 couches $[\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}]$ + 1 couche $[\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}]$: empilement identique au composé phosphate, *fig.I.6*.

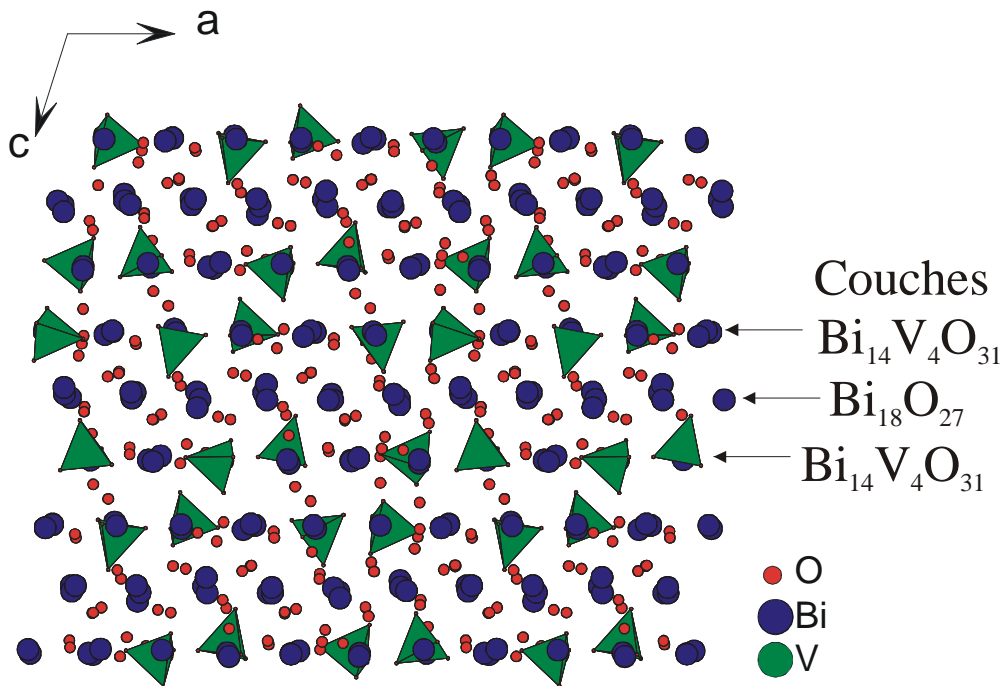


Figure I.6. : Empilement de couches ($\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$, $\text{Bi}_{18}\text{O}_{27}$, $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$) suivant l'axe (0 0 1) dans $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$.

Le vanadate $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$ ($m=1$) [Pachenko 1983] a été observé dans une maille monoclinique $a=19.720\text{\AA}$, $b=11.459\text{\AA}$, $c=80.160\text{\AA}$ et $\beta=90.50^\circ$ et le groupe d'espace serait $\text{C}2$, Cm ou $\text{C}2/\text{m}$. La structure n'a pas abouti mais il semblerait qu'elle soit également apparentée au type structural fluorine.

Pour interpréter l'existence et la structure des composés issus de la série $\text{Bi}_{18-4m}\text{X}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{P}$), $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, $\text{Bi}_{46}\text{X}_8\text{O}_{89}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{V}$) et $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$, un modèle structural a déjà été proposé par Mauvy [2005]. Ces structures résultent d'un empilement de couches cationiques mixtes oxygénées $\text{Bi}_{14}\text{X}_4\text{O}_{31}$ enfermant des couches oxygénées d'ions bismuth dans $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ et $\text{Bi}_{46}\text{X}_8\text{O}_{89}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{P}$). Ces trois types de composés constituent les membres de la famille $\text{Bi}_{18-4m}\text{X}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{P}$), où m est le rapport du nombre de couches $[\text{Bi}_{14}\text{X}_4\text{O}_{31}]$ sur le nombre total de couches définissant le composé. Selon ce modèle, la

structure de $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ ($m=1$) résulte de la répétition de 16 couches $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ parallèlement au plan (001) ; $\text{Bi}_{46}\text{X}_8\text{O}_{89}$ ($X=\text{V}, \text{P}$ et $m=\frac{2}{3}$) est formé à partir de la succession de couches $[\text{Bi}_{14}\text{X}_4\text{O}_{31}, \text{Bi}_{18}\text{O}_{27}, \text{Bi}_{14}\text{X}_4\text{O}_{31}]$ tandis que $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ ($m=\frac{1}{3}$) résulte de celle des couches $[\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}, \text{Bi}_{18}\text{O}_{27}, \text{Bi}_{18}\text{O}_{27}]$.

Après ce rappel sur les composés dérivant structuralement de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et pouvant se décrire en séquence de couches, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux composés vanadates $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ et $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ étant meilleurs conducteurs que leurs homologues phosphates et arsénates. Des substitutions cationiques au strontium, cadmium et calcium ont été envisagées afin de s'approcher le plus possible des propriétés conductrices si enviées de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nous avons également pour espoir que ces substitutions réussissent et permettent de déterminer les structures cristallines de toutes les compositions afin de donner un schéma plus général en couches et également adaptable à toutes les structures type fluorine pour les différents systèmes $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$).

I.2. Familles $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$

Afin de pouvoir réaliser une interprétation structurale par la suite, nous avons décidé de formuler tous les composés à un nombre fixe de 54 cations [Mauvy 2005]. Pour exemple, dans cette nomenclature, les composés $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ et Bi_2O_3 s'écriront $\text{Bi}_{42}\text{P}_{12}\text{O}_{93}$ et $\text{Bi}_{54}\text{O}_{81}$.

Nous nous sommes intéressés également dans ce chapitre à la croissance de monocristaux à partir de préparations pulvérulentes avec une composition nominale stoechiométrique. La composition du cristal obtenu dans des solutions solides, comme c'est notre cas, peut varier par rapport à la composition initiale. Pour simplifier l'écriture des formulations, nous indiquerons uniquement la composition nominale plutôt que la composition affinée ; néanmoins, celle-ci sera systématiquement reportée dans les tableaux récapitulatifs.

Selon la littérature [Radosavljevic 1997, 2000 ; Porob 2003], nous avons envisagé la substitution du bismuth à l'aide de plusieurs cations ayant des caractéristiques équivalentes. Le cation Pb^{2+} a tout d'abord été essayé pour trois raisons :

>> Pb^{2+} est un cation du degré d'oxydation +II et en substituant Bi^{3+} par celui-ci, des lacunes supplémentaires en oxygènes vont se créer au sein du matériau pour apporter l'électroneutralité. Dans des conducteurs par ions oxydes, il est important de créer des sites

lacunaires en oxygènes pour faciliter la migration des ions et ainsi engendrer de bons conducteurs.

>> Comme Bi^{3+} , le cation Pb^{2+} possède un doublet non liant $6s^2$; cette paire d'électrons stéréoactive facilite la conduction ionique en écartant les ions oxygénés.

>> enfin, des oxydes mixtes peuvent être stabilisés puisque Bi^{3+} et Pb^{2+} cations isoélectroniques (80 électrons chacun) et donc aux caractéristiques analogues, présentent des aptitudes équivalentes à occuper un site donné au sein d'une structure.

Les rayons X ne s'intéressant qu'au nombre d'électrons, il est impossible avec exclusivement, le matériel utilisé au laboratoire, de discerner les cations Pb^{2+} et Bi^{3+} . Le doublet non liant entraîne un environnement disparate autour du plomb et du bismuth, contrairement au vanadium 5+ qui adopte toujours une configuration tétraédrique. Il est donc difficile de définir une position unique pour le plomb par rapport au bismuth. Pour tenter de l'identifier, nous avons essayé des substitutions avec les cations Sr^{2+} , Cd^{2+} et Ca^{2+} en tenant compte des rayons ioniques voisins, puisque des composés cristallisant avec ces mêmes cations ont déjà été découverts [Radosavljevic 1997, 2000 ; Porob 2003]. Le tableau I.1. récapitule leurs rayons en coordinance 8 selon Shannon [1993]. Ces cations sont plus aisément différenciés du bismuth ($Z=38$ pour Sr, $Z=48$ pour Cd et $Z=20$ pour Ca) et sont toujours localisés dans les mêmes positions atomiques pour un composé donné. Par conséquent, nous pourrions émettre l'hypothèse que le plomb se positionne sur des sites équivalents.

Tableau I.1. : Rayons ioniques (Å) en coordinance VIII

Cation	Rayon ionique (Å)
Pb^{2+}	1.29
Bi^{3+}	1.17
Sr^{2+}	1.26
Ca^{2+}	1.12
Cd^{2+}	1.10

Une étude thermique de tous les composés sur thermodiffraction Guinier Lenné a été réalisée mais n'indique aucune transformation de phase à haute température. Une caractérisation structurale sur monocristal à l'aide du diffractomètre Bruker X8 CCD 4K a été conduite pour **toutes** les compositions à température ambiante. Les structures cristallines ont été résolues à l'aide du programme JANA2000. Dans les affinements structuraux, les tétraèdres VO_4 ont été considérés comme des groupes moléculaires rigides. La rigidité de la

molécule a été déterminée par un nombre de paramètres communs pour tous les atomes de la molécule. Chaque position du modèle moléculaire a été définie par 3 angles de rotations (Φ , χ , ψ) et un vecteur de translation (x_{trans} , y_{trans} , z_{trans}). Les conditions de collecte des intensités, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans l'**annexe I**.

1.2.1. Résolutions structurales de la série $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb}$, Sr , Cd , Ca)

Des cristaux, généralement sous forme de plaquettes rectangulaires, ont été récupérés pour les différentes substitutions et un cristal a été sélectionné dans chacune des **quatre** compositions nominales $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb}$, Sr , Cd , Ca) pour la collecte des intensités diffractées. Un exemple de résolution structurale est présenté pour la composition $\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ choisie dans la série et particulièrement représentatif.

Dans un premier temps, une maille orthorhombique F a été identifiée avec les paramètres : $a=11.546(2)\text{\AA}$, $b=19.934(4)\text{\AA}$, $c=52.231(2)\text{\AA}$. La valeur $R_{\text{int}}=0.637$ élevée traduit une erreur sur la symétrie. $\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ cristallise en fait dans une maille monoclinique C : $a=19.7711(6)$, $b=11.5481(3)$, $c=27.6881(8)$, $\beta=110.773(4)^\circ$ ($R_{\text{int}}=0.0830$ après correction d'absorption). Les réflexions les plus intenses appartiennent à la sous-maille de la structure type fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Après examen des extinctions systématiques, le groupe d'espace est soit $C2/c$, soit Cc . Le groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$ est retenu après affinement. Les atomes lourds (Ca , Bi , V) sont positionnés par méthodes directes. Les 144 atomes lourds de la maille sont distribués en 14 positions générales pour le bismuth et 4 positions générales pour le vanadium. Les sites $\text{Bi}11$, $\text{Bi}12$, $\text{Bi}13$ et $\text{Bi}14$ sont occupés partiellement par le calcium et du bismuth. Les atomes d'oxygènes ont été localisés par différences successives des cartes de densité électronique. Les tétraèdres VO_4 ont été considérés comme des groupes rigides et affinés comme tels : dans cet exemple, deux configurations tétraédriques $\text{V}(1d)\text{O}_4$ et $\text{V}(1e)\text{O}_4$ sont discernées, indiquant un désordre oxygéné, *fig.1.7*. On notera que ce désordre tétraédrique est uniquement observé pour le cas du calcium.

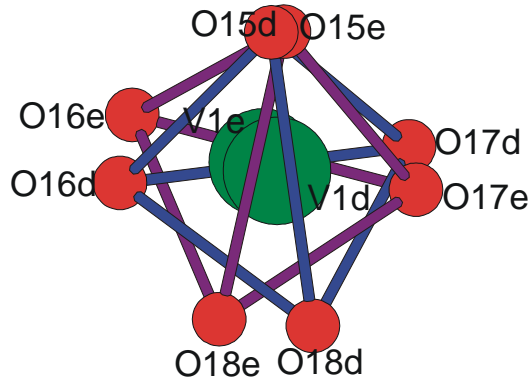


Figure I.7. : Représentation des tétraèdres V1(d)O₄ et V1(e)O₄ dans $\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

L'affinement structural sur monocristal conduit à la formulation d'une solution solide $[\text{Ca}_{1.966(3)}\text{Bi}_{12.034(3)}]_3\text{V}_{12}\text{O}_{90}$. Cette démarche de résolution structurale est identique pour les solutions solides à base de plomb, strontium et cadmium. Les paramètres de maille, groupe d'espace pour chaque composition sont résumés dans le *tableau I.2.* qui suit.

Tableau I.2. : Récapitulatif des paramètres de maille pour chaque composition nominale et affinée à base de (Pb, Sr, Cd, Ca) et relation avec la maille fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Composition nominale	Composition affinée	R_M^{2+}	Paramètres de maille (Å)	Relation avec la maille $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	$(\text{Pb}, \text{Bi})_{42}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	1.29	C2/c (<i>N°15</i>) a=19.9345(3) b=11.5464(2) c=27.9515(4) $\beta=110.8813(9)^\circ$ V=6011.07(21)Å ³	
$\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	$[\text{Sr}_{1.43(4)}\text{Bi}_{12.57(4)}]_3\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	1.26	C2/c (<i>N°15</i>) a=19.9112(9) b=11.5916(6) c=27.911(1) $\beta=110.872(2)^\circ$ V=6015.3(5)Å ³	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 3 \\ \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ 2 & 2 & -4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_\delta$
$\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	$[\text{Ca}_{1.966(3)}\text{Bi}_{12.034(3)}]_3\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	1.12	C2/c (<i>N°15</i>) a=19.7711(6) b=11.5481(3) c=27.6881(8) $\beta=110.773(4)^\circ$ V=5910.7(4)Å ³	
$\text{Cd}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	$[\text{Cd}_{1.838(5)}\text{Bi}_{12.162(5)}]_3\text{V}_{12}\text{O}_{90}$	1.10	C2/c (<i>N°15</i>) a=19.6969(6) b=11.5315(3) c=27.7679(8) $\beta=110.993(1)^\circ$ V=5888.4(3)Å ³	

L'environnement oxygéné autour des cations Bi, Sr, Cd, Ca a été observé et on dénombre 3 types de polyèdres de coordinance 6 à 8 : allant d'un octaèdre distordu à un cube déformé, tous identiques d'une composition à une autre. L'effet de la paire libre $6s^2$ est clairement mis en évidence par la géométrie distordue des polyèdres.

Les structures de $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb, Sr, Cd, Ca}$) peuvent se décrire, en définissant une maille, par un empilement de 8 et 6 couches cationiques respectivement suivant l'axe c et l'axe a , *fig. I.8*. Nous avons remarqué que les atomes M se placent uniquement dans une couche cationique sur trois selon le plan (100).

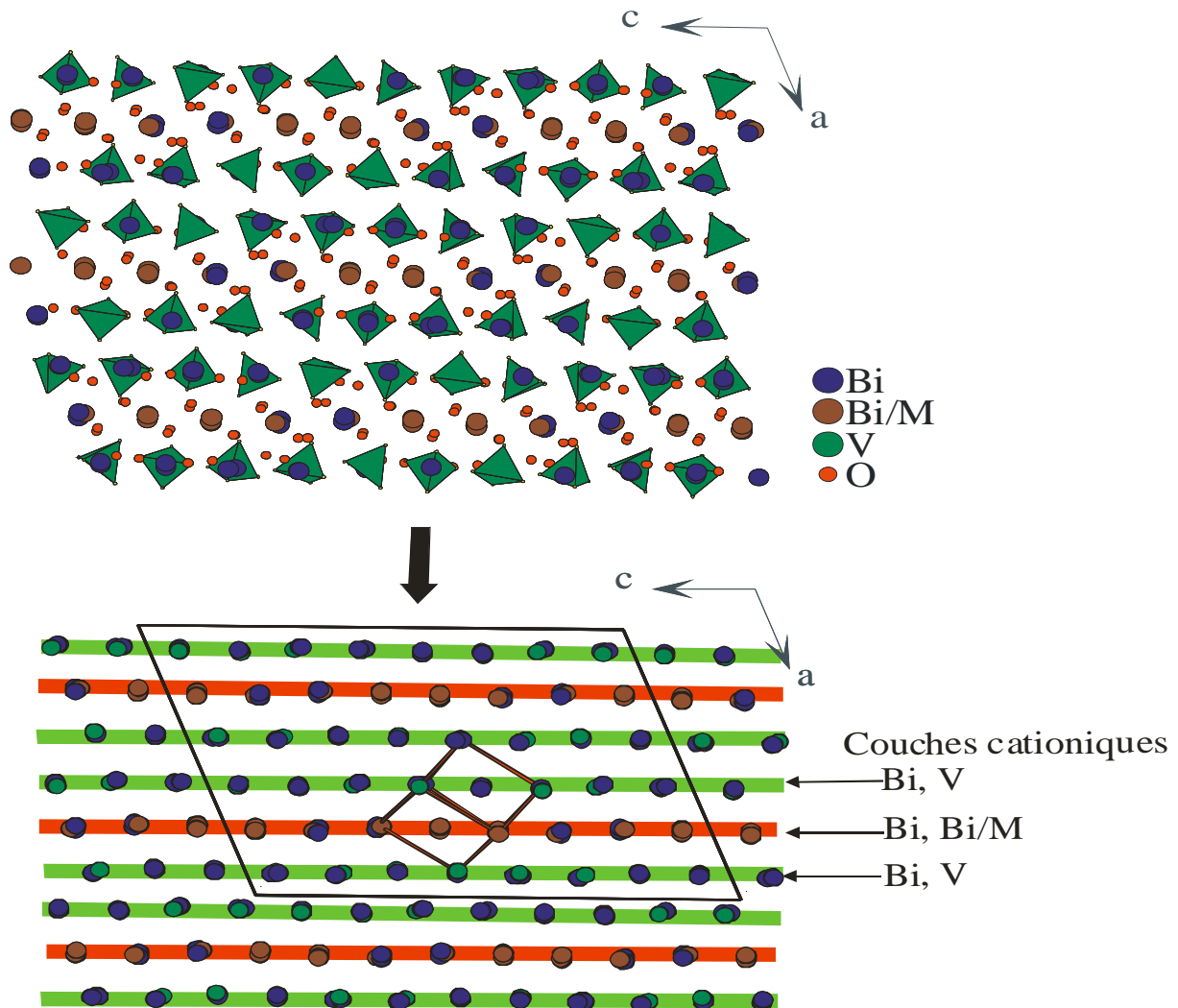


Figure I.8. : Projection (001) de la structure $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb, Sr, Ca, Cd}$) en couches cationiques et relation avec la maille cubique fluorine.

Alors que $\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ semblaient correspondre jusqu'alors à des composés définis isolés [Lee 2004], les déterminations structurales réalisées ici pour la famille $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Sr, Cd, Ca}$) nous informent de l'existence de domaines de solutions

solides. Les cations M d'une structure à une autre se positionnent sur des sites mixtes différents et à des taux d'occupation variables. Cette importante diversité de possibilités ne permet pas de présumer une localisation univoque des atomes de plomb au sein de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$.

1.2.2. Résolutions structurales de la série $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$)

Dans la famille $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$, **trois** nouvelles structures ont été déterminées. La résolution du cristal issu de la composition au strontium est donnée en détails pour exemple afin de montrer la complexité de chaque étape. La détermination structurale est menée dans un premier temps après avoir moyenné les réflexions équivalentes dans une maille orthorhombique, la plus symétrique proposée, ($R(\text{F}^2)_{\text{int}}=0.063$ après correction d'absorption) et dans le groupe d'espace *Immm*. Malheureusement, la résolution structurale n'a pas abouti. La résolution est reprise dans une maille de plus basse symétrie, monoclinique *I* avec une valeur du facteur $R(\text{F}^2)_{\text{int}}$ de l'ordre de 0.057 après correction d'absorption. L'affinement structural est donc conduit dans la maille monoclinique *I* de paramètres : $a=11.9411(5)\text{\AA}$, $b=11.7063(5)\text{\AA}$, $c=16.3652(7)\text{\AA}$, $\beta=90.059(3)^\circ$. Les groupes d'espace essayés sont dans l'ordre $\text{I}2/m$, *I2* et *Im*. Les affinements ont été réalisés tout d'abord en $\text{I}2/m$ et *I2* et n'ont pas abouti. Le meilleur affinement structural est trouvé dans le groupe non centrosymétrique *Im*. 14 positions d'atomes lourds (dont 6 sites mixtes Sr/Bi) ont été localisées et affinées. Les positions de 10 atomes d'oxygène ont été obtenues par synthèses de Fourier différence successives. Les environnements des atomes de vanadium sont alors incomplets. Les facteurs d'agitation thermique anisotropiques des atomes de bismuth, strontium et vanadium sont affinés. Le facteur d'accord résultant est alors de 0,0609. A ce stade, le logiciel Platon [Spek 1990] est employé afin de vérifier la symétrie monoclinique et le groupe d'espace non centrosymétrique *Im*. La symétrie orthorhombique est proposée avec un groupe d'espace non centrosymétrique *Imm2*. La structure est alors réaffinée sans introduire les oxygènes autour des vanadiums. Le facteur d'accord converge alors vers la valeur 0.0642 pour 93 paramètres au lieu de 154 précédemment. Le logiciel Platon est de nouveau utilisé et le groupe d'espace centrosymétrique *Immm* est proposé. Six atomes de bismuth dont un site mixte Sr1/Bi1b et un site strontium Sr2 pleinement occupé sont affinés. Les oxygènes sont placés après examen des cartes de Fourier différence autour des deux vanadiums V1 et V2. Les taux d'occupation des oxygènes sont ajustés de façon à former deux entités VO_4 tétraédriques. Précisons que des

pics résiduels sont observés autour des vanadiums et que le modèle proposé est donc un modèle idéalisé. Les distances entre V1 et les oxygènes O7, O8 et O9 et celles entre V2 et les oxygènes O10, O11 et O12 sont contraintes à la valeur idéale 1.65Å. Un dernier cycle d'affinement conduit à une valeur du facteur d'accord de 0,0596. En résumé, il est impossible de **résoudre** la structure en *Immm*, même si, *in fine*, c'est le groupe d'espace utilisé pour l'**affinement**.

Les structures à base de cadmium et calcium cristallisant dans des paramètres de maille et groupes d'espace identiques ont été résolues tout d'abord dans le groupe d'espace non centrosymétrique *Pn2n* puis après examen des positions atomiques, le groupe d'espace finalement retenu est *Pnmn*. Pour le cas du $\text{Cd}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$, le cadmium occupe 3 sites mixtes Cd/Bi à des taux variables, par contre nous avons affiné le calcium sur une position unique et deux sites Ca/Bi.

Les caractéristiques cristallographiques des **trois** structures (M=Sr, Cd, Ca), conditions de collecte et paramètres d'affinement sont rassemblés dans les tableaux en **annexe I**. Un résumé des paramètres de maille est reporté dans le *tableau I.3*. suivant :

Tableau I.3 : Récapitulatif des paramètres de maille des structures issues de $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (M=Sr, Cd, Ca) et relation avec la maille fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Composition nominale	Composition affinée	Rayon ionique (Å) M^{2+}	Paramètres de maille (Å)	Relation avec la maille $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Sr}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$	$[\text{Sr}_{3.576(5)}\text{Bi}_{19.424(5)}]_2\text{V}_8\text{O}_{84}$	1.26	<i>Immm</i> (<i>N</i> °71) a=11.9411(5) b=11.7063(5) c=16.3652(7) V=2287.6(2)Å ³	
$\text{Ca}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$	$[\text{Ca}_{4.207(4)}\text{Bi}_{18.793(4)}]_2\text{V}_8\text{O}_{84}$	1.10	<i>Pnmn</i> (<i>N</i> °58) a=11.9584(2) b=11.5275(2) c=16.0738(3) V=2215.77(8)Å ³	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\delta}$
$\text{Cd}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$	$[\text{Cd}_{3.577(7)}\text{Bi}_{19.423(7)}]_2\text{V}_8\text{O}_{84}$	1.12	<i>Pnmn</i> (<i>N</i> °58) a=11.9529(7) b=11.4873(3) c=15.965(1) V=2192.2(2)Å ³	

Les structures se dessinent comme la succession de 6 couches définissant une maille, *fig.I.9.*, où les atomes M se placent dans toutes les couches soit dans un site distinct pour le cas du strontium ou sur des sites mixtes Bi/M pour les 3 compositions. Pour chaque structure, les tétraèdres VO_4 sont désordonnés, un exemple est donné *figure I.10.*

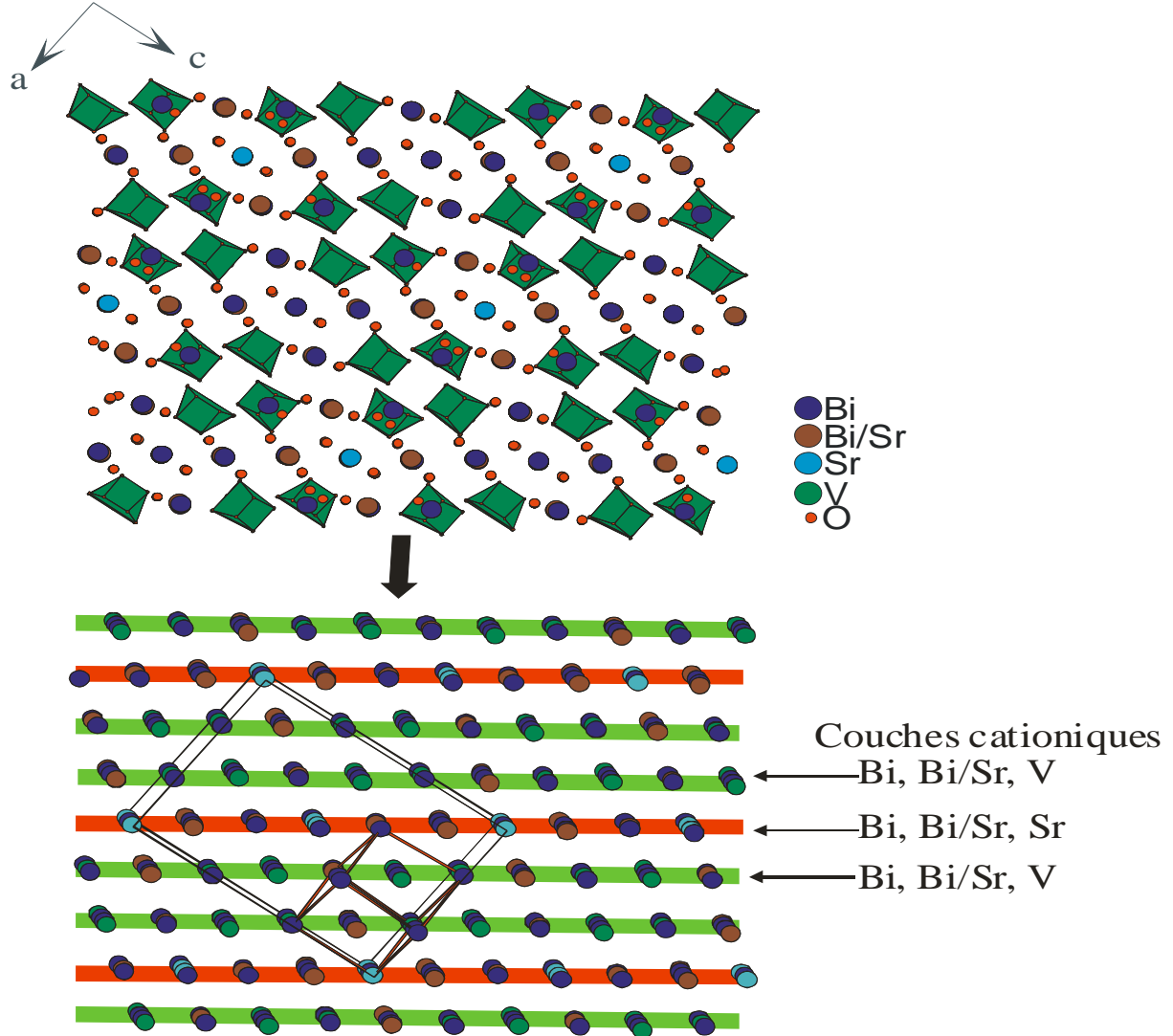


Figure I.9 : Projection (010) des structures type $\text{Sr}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$; description des couches cationiques et relation avec la maille fluorine cubique.

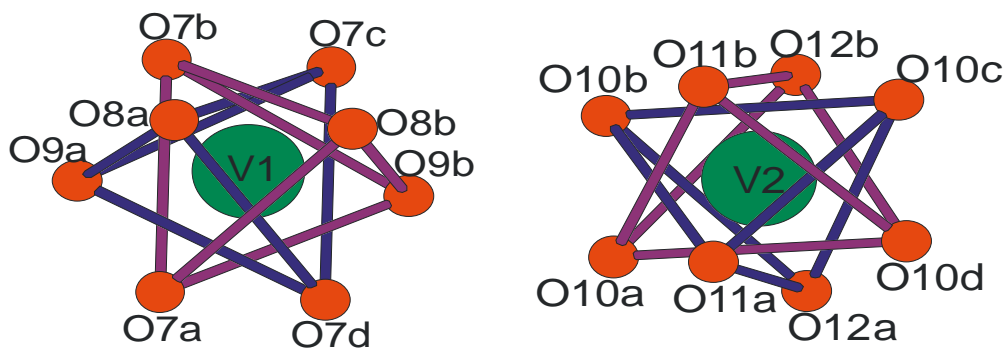


Figure I.10 : Configurations des deux tétraèdres VO_4 dans la structure $\text{Sr}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$

I.2.3. Résolutions structurales dans la série $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$

Les compositions $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ correspondant à la ligne pointillée d'une fraction du ternaire Bi_2O_3 - PbO - V_2O_5 ont été préparées. De nombreuses phases à base de Bi_2O_3 adoptent des modèles de substitution à nombre de cation constant et donc leur représentation au sein d'un ternaire $\text{BiO}_{1.5}$ - PbO - $\text{VO}_{2.5}$ a été préférée, *fig.I.11*.

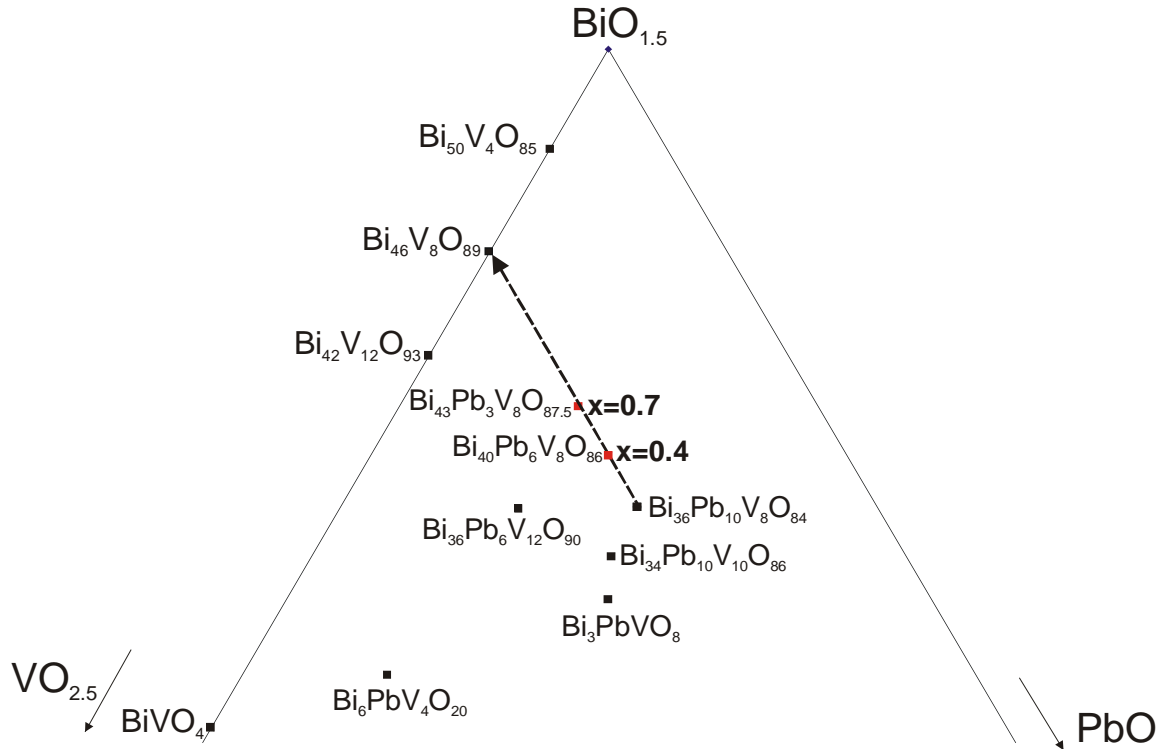


Figure I.11. : Diagramme ternaire $\text{BiO}_{1.5}$ - PbO - $\text{VO}_{2.5}$

Un domaine de solution solide directement dérivé de $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$, *fig.I.12.*, est observé jusqu'à $x=0.2$. Ensuite, vers $x=0.3$, une seconde phase apparaît et le diffractogramme à la composition $x=0.4$ se simplifie. Pour $x=0.5$ et $x=0.6$, les échantillons sont multiphasés et à $x=0.7$, une phase type $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ se manifeste de nouveau. Enfin, jusqu'à $x=1$, se présente une solution solide type $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$.

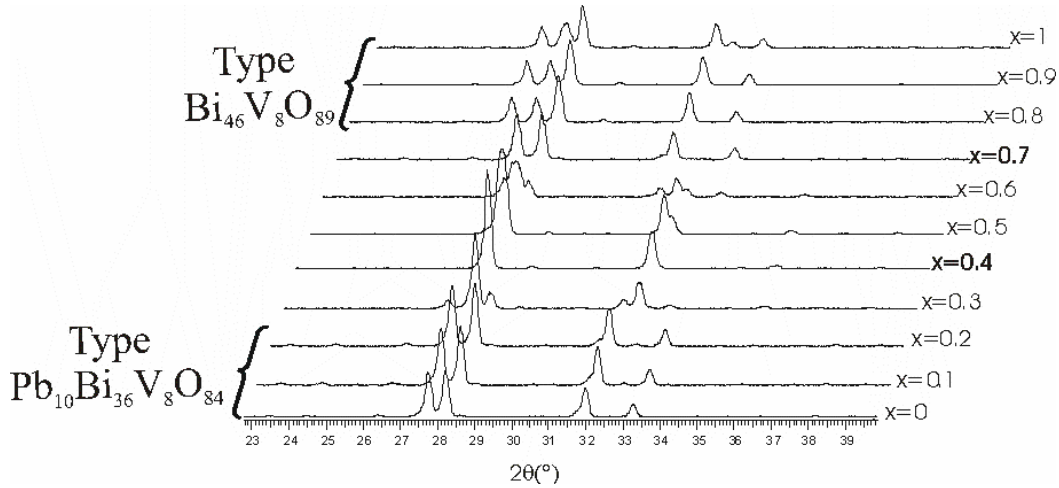


Figure I.12. : Diffractogrammes de $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ en fonction de la composition x

Afin de comprendre l'évolution structurale de ces phases en fonction du taux x , des cristallisations ont été réalisées aux compositions $x=0.4$ ($\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$) et $x=0.7$ ($\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$), cf. **annexe I** pour les détails de l'affinement structural. La composition $x=0.4$ a été choisie pour son diffractogramme original et celle à $x=0.7$ car la solution solide de type $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ réapparaît de façon étonnante. Le *tableau I.4.*, récapitulatif des paramètres de maille, est donné pour montrer la variété des structures trouvées dans le système $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$.

Tableau I.4. : Récapitulatif des paramètres de maille des structures issues de la solution solide $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ et relation avec la maille fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Composition nominale	Composition affinée	Paramètres de maille (Å)	Relation avec la maille $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (1) ($x=0.4$)	$(\text{Pb,Bi})_{46}\text{V}_8\text{O}_{90}$	$C2/m$ ($N^\circ 12$) $a=20.0822(4)$ $b=11.6351(2)$ $c=21.0878(5)$ $\beta=111.678(1)^\circ$ $V=4578.8(2)\text{Å}^3$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 3 \\ \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_\delta$
$\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (2)* ($x=0.4$)	$(\text{Pb,Bi})_{46}\text{V}_8\text{O}_{88}$	$C2/m$ ($N^\circ 12$) $a=20.0874(4)$ $b=11.6841(2)$ $c=29.5629(6)$ $\beta=98.816(1)^\circ$ $V=6856.5(2)\text{Å}^3$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & -3 \\ -\frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 0 \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_\delta$
$\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$ ($x=0.7$)	$(\text{Pb,Bi})_{46}\text{V}_6\text{O}_{88}$	$Immm$ ($N^\circ 71$) $a=12.1371(4)$ $b=11.6935(4)$ $c=16.0191(6)$ $V=2273.5(1)\text{Å}^3$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_\delta$

Deux cristaux de paramètres de maille différents ont été trouvés pour la composition $x=0.4$. La maille du cristal (1) correspond à celle trouvée pour $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ [Darriet 2005]. Les deux structures cristallines issues de la composition $x=0.4$ nommées $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (1) et (2)* et la structure originale de $x=0.7$ peuvent se décrire également par la séquence de 6 ou 9* couches suivant l'axe c de 2 types de compositions soit uniquement de bismuth (et plomb), soit de bismuth (et plomb) et vanadium, *fig. I.13. et I.14.*

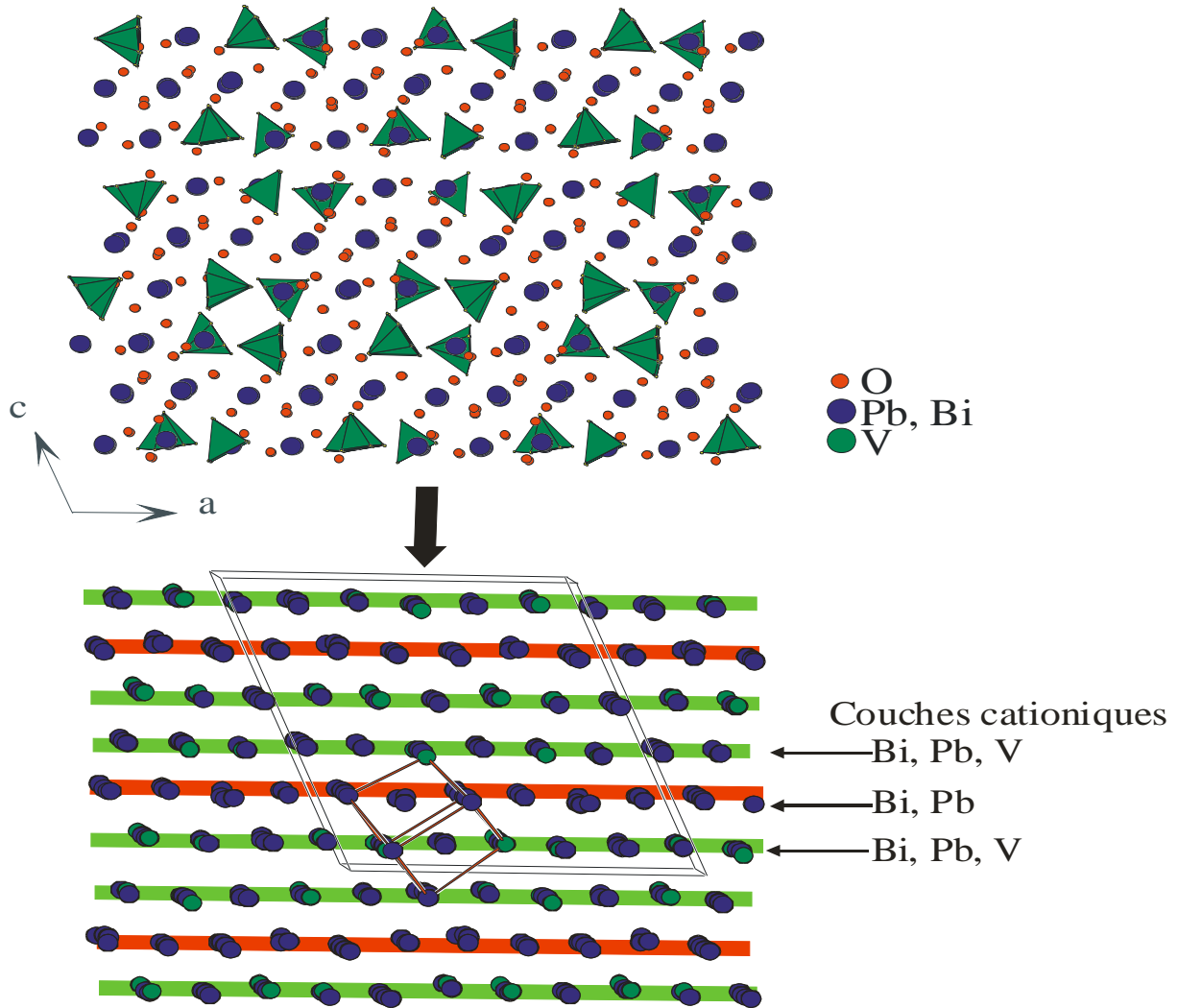


Figure I.13. : Projection (010) de la structure (1) issue de la poudre $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ ($x=0.4$) décrivant la maille en 6 couches cationiques et relation avec la maille cubique fluorine.

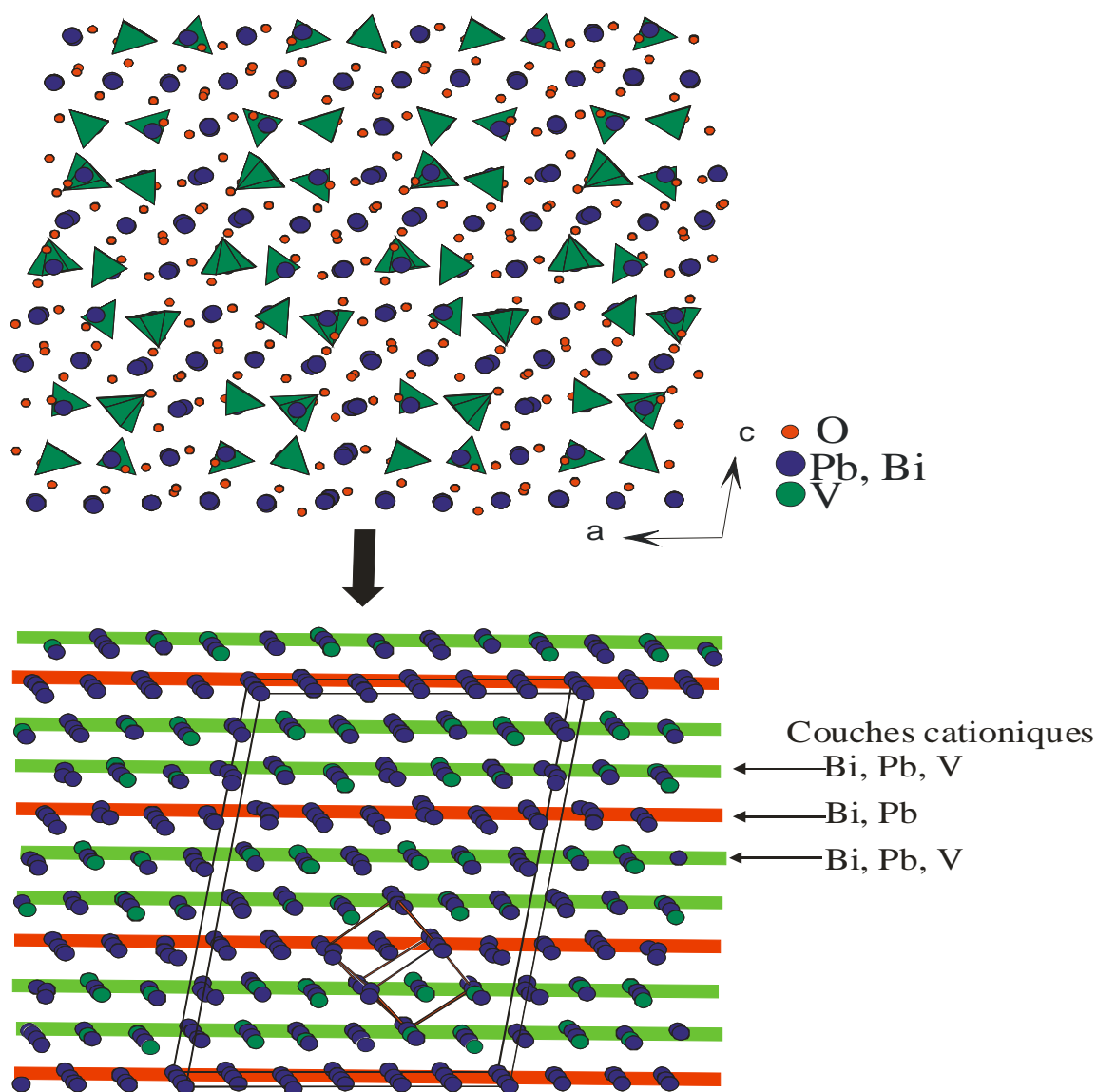


Figure I.14. : Projection (010) de la structure (2)* issue de la poudre $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ ($x=0.4$) décrivant la maille en 9 couches cationiques et relation avec la maille cubique fluorine.

Comme précédemment indiqué, l'atome de plomb est indiscernable du bismuth par diffraction de rayons X. L'examen combiné des structures déterminées pour des cristaux issus des compositions nominales $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$), des structures de $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{P}_8\text{O}_{84}$ ($\equiv \text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$) et $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{34}\text{P}_{10}\text{O}_{86}$ ($\equiv \text{Pb}_5\text{Bi}_{17}\text{P}_5\text{O}_{43}$) [Giraud 2000, Roussel 2002] dans lesquelles les atomes de Pb et Bi sont discernés par d'autres techniques, aurait pu aider à l'identification du site du plomb dans les structures de vanadates comportant cet élément. Cet espoir se trouve réduit à néant du fait de l'existence de sites mixtes Bi/M et la variété de possibilités de localisation du plomb à envisager. Une étude en microsonde électronique réalisée en dépit de cet handicap sur les **quatre** monocristaux à base de plomb, n'a donné aucune information valable sur les formulations. Si la présence de plomb est bel et bien

confirmée, il ressort de l'analyse du cristal (1) issu de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ qui cristallise dans une maille identique à $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ qu'il correspond plutôt à une solution solide type $\text{Pb}_x\text{Bi}_{46-x}\text{V}_8\text{O}_{89-y}$.

Une comparaison structurale plus approfondie de nos composés vanadates avec les structures type fluorine déjà connues a été entreprise pour comprendre leurs similitudes et différences et définir un schéma général de description en couches.

I.3. Interprétation structurale.

L'organisation en tri-couches cationiques que nous baptiserons feuillets par la suite, des structures dérivées de la fluorine paraît être le caractère commun à l'ensemble de ces phases. (La représentation d'un feuillet sera explicitée ultérieurement). Les phases oxydes du type structural Bi-Sr-O rhomboédrique à base de bismuth – alcalino-terreux, ou bismuth – terre rare [Drache 1999], peuvent se décrire de cette manière ; le nombre de couches se succédant est spécifique à la variété considérée, *fig.I.15*. Sur la base des études précédemment réalisées sur ces phases, l'examen des caractéristiques de cette organisation pour les phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MO}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$; épaisseur des feuillets ; distances inter et intra feuillets ; localisation et dénombrement des cations et des oxygènes) nous a semblé une voie intéressante pour l'établissement de corrélations structures – propriétés conductrices.

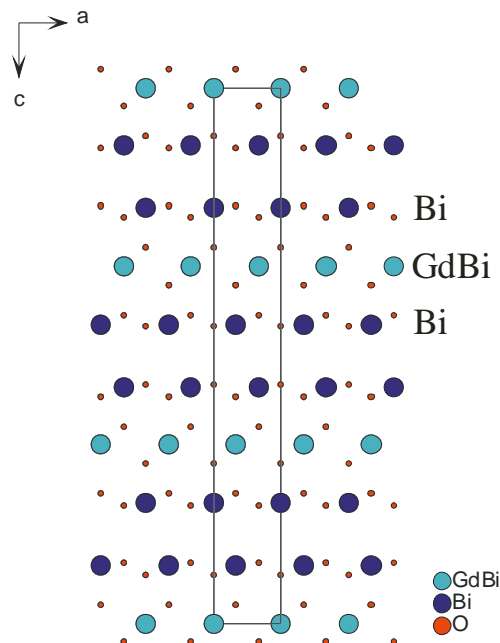


Figure I.15. : Représentation des couches cationiques de $\text{Bi}_{0.775}\text{Gd}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ de type structural Bi-Sr rhomboédrique [Drache 1999].

Le *tableau I.5.* récapitule les résultats obtenus pour chacune des structures que nous avons résolues, ainsi que les données correspondant à des phases précédemment reportées $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$, $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ et $\text{Bi}_{42}\text{V}_{12}\text{O}_{93}$. Avec le format de tableau adopté, le positionnement des différentes compositions s'apparente à celui observé au sein du diagramme ternaire. On peut ainsi observer facilement les corrélations entre les caractéristiques structurales et la composition du matériau : la première colonne du tableau correspond à des compositions du binaire Bi_2O_3 - V_2O_5 . Sur la diagonale, en partant de $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$, les compositions indiquées correspondent à des échantillons à taux cationiques en vanadium 8/54 ; la dernière ligne est relative aux composés obtenus à partir de teneurs cationiques nominales en bismuth 36/54. Pour chaque composition, sont reportées la formule nominale, à partir de laquelle la cristallisation a été entreprise, et la répartition des éléments à l'intérieur du type de feuillet rencontré ; la succession des couches conduit à considérer une séquence de deux feuillets pour décrire la quasi-totalité des structures sauf pour $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}(2)^*$ où la séquence est de trois. L'arrangement des feuillets est présenté uniquement en fonction des cations du fait de la non stoechiométrie des formules affinées sur monocristal, celle-ci étant différente de la valeur calculée. Pour obtenir une valeur précise, il aurait fallu utiliser la diffraction des neutrons mais alors survient le problème de synthétiser un monocristal de taille suffisante (minimum de 1 mm^3). La diffraction des neutrons sur poudre est restée notre dernier recours. Or, la mauvaise résolution de ce type de diffractomètre et les « grands » volumes de maille impliquent le chevauchement des raies sur diffractogramme et une caractérisation difficile.

Les phases caractérisées au cours de ce travail sont surlignées en gris dans le *tableau I.5.* et une moyenne des distances interfeuillets et intrafeuillets est également donnée.

$\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.16 d interfeuillelet ≈ 3.30				
$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.16 d interfeuillelet ≈ 3.36				
$\text{Bi}_{42}\text{V}_{12}\text{O}_{93}$	$\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$ [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.21 d interfeuillelet ≈ 3.26		$\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (1) [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.08 d interfeuillelet ≈ 3.28 (2)* [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.13 d interfeuillelet ≈ 3.30	
		$\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.04 d interfeuillelet ≈ 3.20 $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ [(Bi, V), (Bi, Bi/Sr), (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.02 d interfeuillelet ≈ 3.20 $\text{Cd}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ [(Bi, V), (Bi, Bi/Cd), (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.06 d interfeuillelet ≈ 3.20 $\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ [(Bi, V), (Bi, Bi/Ca), (Bi, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.02 d interfeuillelet ≈ 3.21		Famille : $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ $\text{Sr}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ [(Bi, Bi/Sr, V), (Bi, Bi/Sr, Sr), (Bi, Bi/Sr, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.10 d interfeuillelet ≈ 3.45 $\text{Cd}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ [(Bi, Bi/Cd, V), (Bi, Bi/Cd), (Bi, Bi/Cd, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.19 d interfeuillelet ≈ 3.25 $\text{Ca}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ [(Bi, Bi/Ca, V), (Bi, Bi/Ca, Ca), (Bi, Bi/Ca, V)] d intrafeuillelet ≈ 3.16 d interfeuillelet ≈ 3.51

Tableau I.5. : Comparaison de nos résultats (surlignés en gris) avec les données bibliographiques par le biais de séquences en feuillets cationiques et des distances intra- et interfeuillets

Dans toutes les structures type fluorine, l'organisation en feuillets de trois couches cationiques, où le vanadium est systématiquement positionné dans les couches cationiques latérales, est conservée. Nous avons évalué les distances entre les couches, en calculant l'équation des plans moyens, entre les feuillets correspondant aux distances interfeuillets et entre les couches d'un feuillet correspondant aux distances intrafeuillets. De façon systématique, les distances interfeuillets régulières au sein d'une structure apparaissent plus élevées que les distances intrafeuillets. Le type de cation (Pb, Sr, Cd, Ca) n'influence pas les distances inter et intra feuillet au sein d'une même famille.

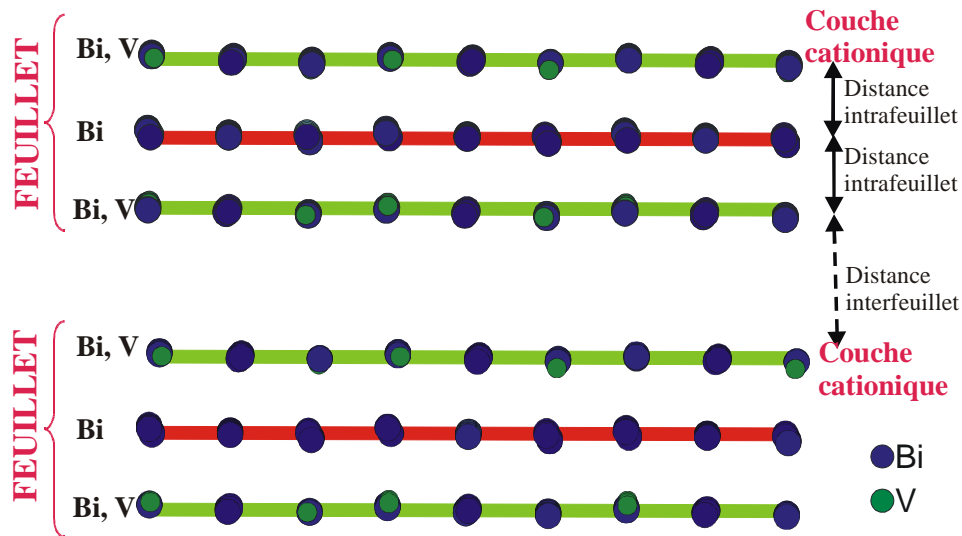


Figure I.16. : Représentation schématique des feuillets tri-couches cationiques [(Bi, V), Bi, (Bi, V)] et interprétations des distances inter et intra feuillet.

Une autre façon de représenter ces structures consiste à les dessiner en arrangements OM_4 ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$) et VO_4 . Cette description permet d'identifier des feuillets constitués de trois couches : $[(\text{Bi}, \text{Bi}/\text{M}, \text{VO}_4) ; (\text{Bi}, \text{Bi}/\text{M}) ; (\text{Bi}, \text{Bi}/\text{M}, \text{VO}_4)]$ pour les différents échantillons Bi-Pb-V-O, Bi-Sr-V-O, Bi-Ca-V-O et Bi-Cd-V-O. Ces feuillets sont distinctement observés pour la famille $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$, *fig.I.17*. L'examen des couches parallèles au plan (101) fait apparaître également dans $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ ($\equiv \text{Bi}_{42}\text{P}_{12}\text{O}_{93}$) [Mauvy 2005] pour une maille considérée la succession de 4 fois 3 couches $[\text{Bi}_{12}\text{P}_6\text{O}_{33}, \text{Bi}_{18}\text{O}_{27}, \text{Bi}_{12}\text{P}_6\text{O}_{33}]$ équivalents à 3 couches $[(\text{Bi}, \text{P}), \text{Bi}, (\text{Bi}, \text{P})]$ selon notre modèle cationique formant 4 feuillets distincts (*cf.I.1., fig.I.4.*). $\text{Bi}_{42}\text{P}_{12}\text{O}_{93}$ appartient donc à la même famille $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$.

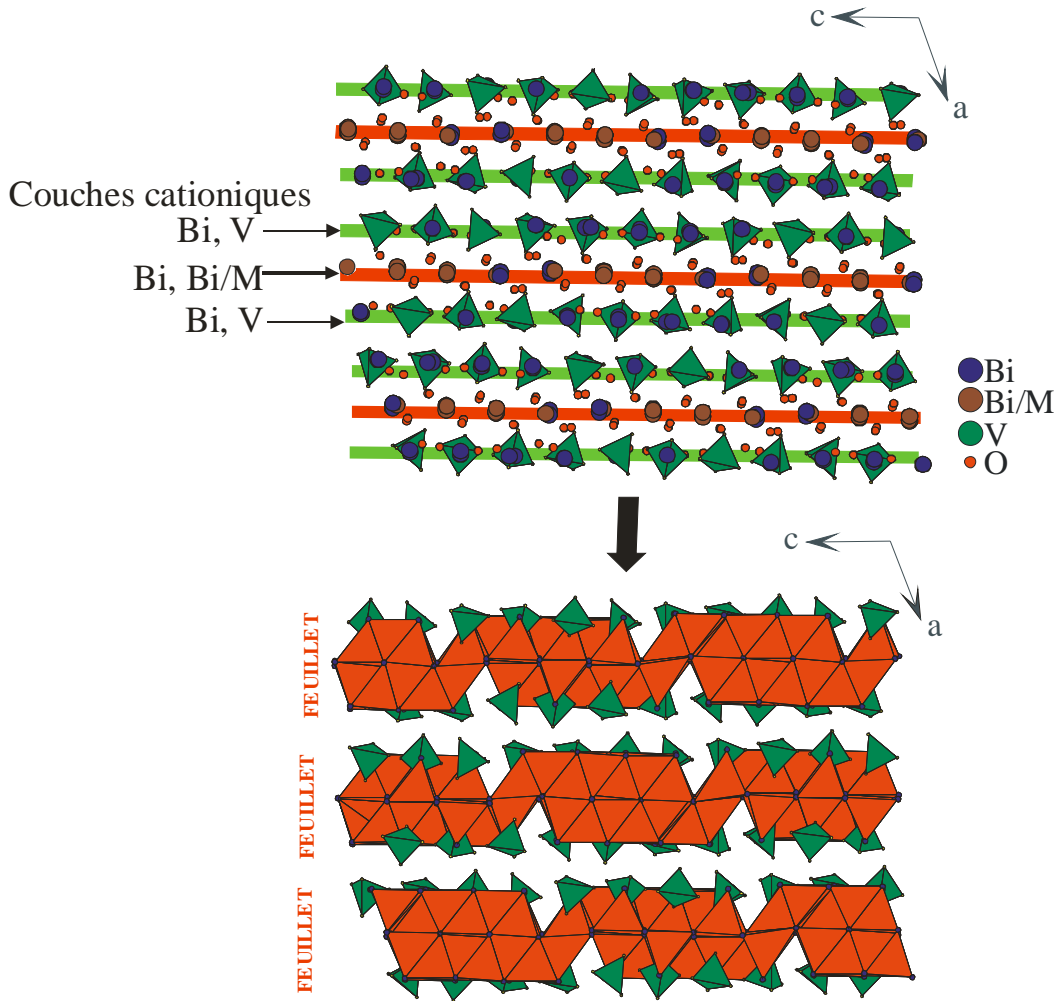


Figure I.17 : Projection des couches cationiques type $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb, Sr, Cd, Ca}$) et représentation des tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}, M)_4$ et VO_4 dessinant des feuillets.

Par contre, le même type de représentation fait apparaître, pour la famille $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Sr, Ca, Cd}$) et les solutions solides qui découlent de formule au plomb, des associations OM_4 plus nombreuses entre les feuillets, *fig. I.18*. Ces feuillets ne se distinguent plus aussi clairement que dans la série $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb, Sr, Cd, Ca}$). Ce concept de structures en feuillets de tétraèdres OM_4 ($M=\text{Pb, Sr, Cd, Ca, V}$) apparaît alors malheureusement inadéquat. Nous avons essayé de comprendre les raisons de cette évolution dans le cas des structures **vanadates**.

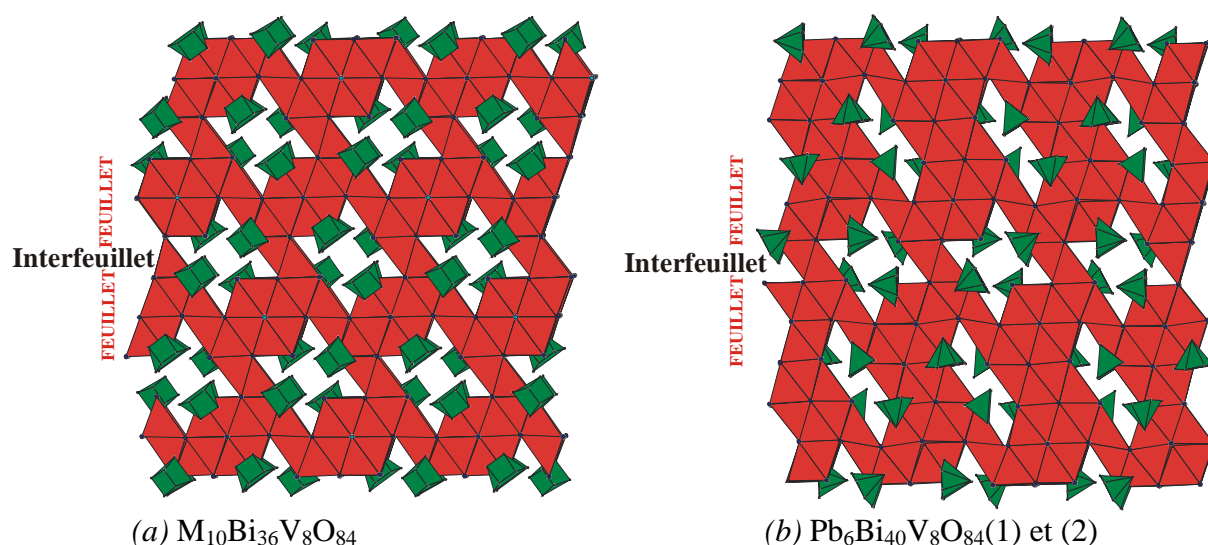


Figure I.18. : Représentation des tétraèdres OM_4 et VO_4 dans les structures type $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$) (a) et $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (1)-(2) (b).

La configuration en feuillets est liée à l'environnement oxygéné plus important dans les couches externes des feuillets ; l'influence du nombre d'oxygène des couches externes sur la distance interfeuille est confirmée. Nous avons observé une légère dilatation de l'espace interfeuille lors du passage de $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ à $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$. Lors de ce passage, on substitue 4 atomes de bismuth par des atomes de vanadium : une contraction des feuillets devrait apparaître (rayon ionique du vanadium plus petit que celui du bismuth) ; or ici, la contraction est négligeable par rapport à la dilatation. L'influence de la taille des cations est donc annihilée par l'apport d'oxygènes.

Les plans cationiques à partir desquels sont bâtis les feuillets correspondent à des plans (111) d'une maille cubique type fluorine déformée. Cette déformation, qui se manifeste perpendiculairement aux plans cationiques, a été évaluée en comparant les distances inter et intra feuillets au tiers de la grande diagonale d'une maille fluorine. Dans la série $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$, le passage de la structure cubique à la structure considérée correspond à un écrasement de la fluorine au niveau de deux distances interfeuillets plus courtes (correspondant à un feuillet). Dans chaque couche, l'écrasement de la fluorine conduit à un écartement des cations par rapport à la disposition relative des cations de la maille cubique, *fig.I.19*. Ce type de déformation par rapport à la maille cubique fluorine est également observé pour les structures en feuillets de type Bi-Sr-O rhomboédrique, aussi bien à base d'alcalino-terreux que de terres rares ; la représentation à partir des groupements OM_4 n'est cependant

plus applicable pour visualiser les feuillets, les distances O-M étant plus élevées dans les espaces intrafeuillets que dans les interfeuillets. Dans ce type structural, les tétraèdres OM_4 à l'intérieur des feuillets ne peuvent plus alors être dissociés de ceux des interfeuillets. Dans la deuxième famille de structures vanadates $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ résolues ici, la maille cubique fluorine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est au contraire étirée. Sur la *figure I.19.*, sont présentées pour les épaisseurs feuillet+interfeuillet les grandes diagonales des mailles fluorines des séries $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ en fonction du cation M^{2+} .

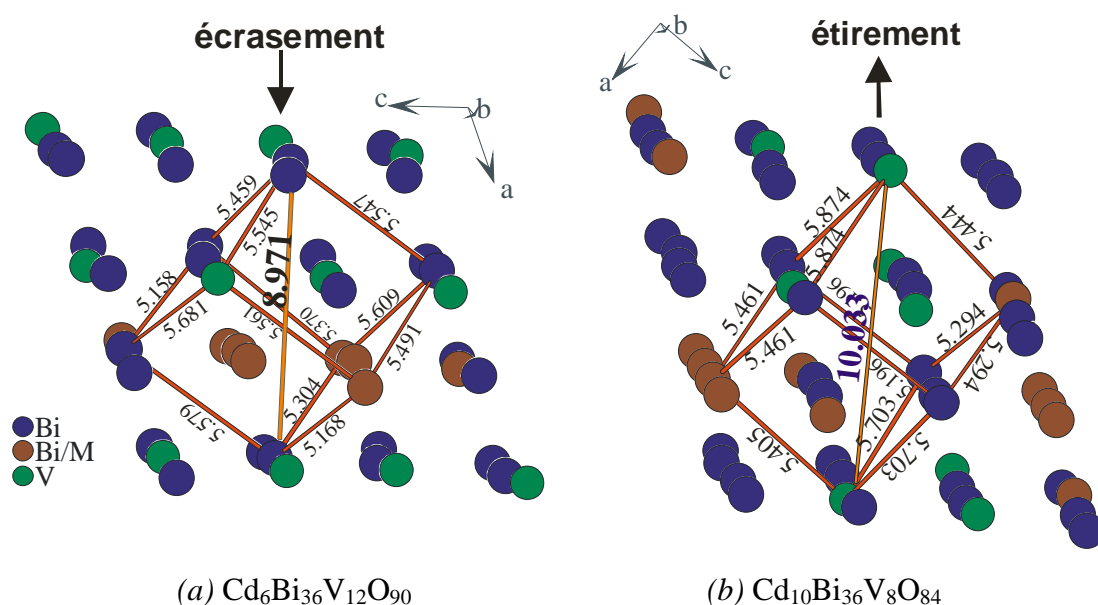


Figure I.19. : Distances (Å) d'une maille cubique fluorine dans les feuillets des structures $\text{Cd}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ (a) et $\text{Cd}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (b)

Pour illustrer cette déformation, nous avons calculé pour chaque type structural et chaque composition, l'épaisseur relative à l'empilement d'un feuillet et d'un interfeuillet ($2 d_{\text{intrafeuillet}} + 1 d_{\text{interfeuillet}}$). La comparaison de chacune des épaisseurs à la valeur de la grande diagonale d'une maille cubique calculée (idéale) à partir du volume de maille permet d'évaluer la déformation, *fig.I.20*. Pour les familles $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$, on observe respectivement un écrasement et un étirement de la maille cubique fluorine (feuillet + interfeuillet) par rapport à celle calculée idéalement.

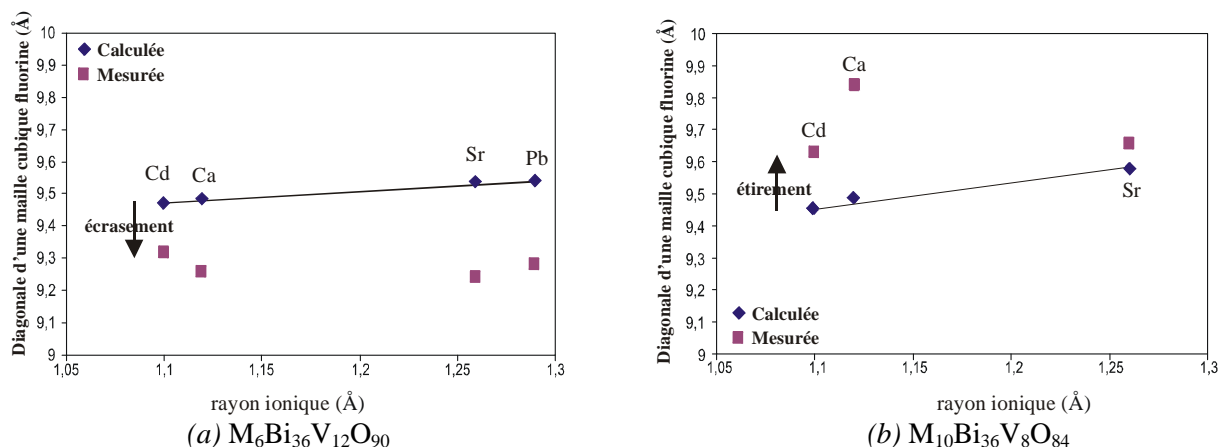


Figure I.20. : Comparaison, pour les composés $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ (a), $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (b) en fonction du rayon cationique, de l'épaisseur (feuillet + interfeuillet) équivalente aux diagonales d'une maille cubique fluorine mesurée et calculée.

Ni l'intensité de déformation de la maille cubique fluorine précurseur d'une structure considérée, ni l'importance des distances intrafeuillets ou interfeuillets ne semblent être les éléments déterminants à la connexion plus ou moins dense des feuillets par des groupements OM_4 . Le taux d'oxygène lié à la teneur en vanadium des différents échantillons peut être le facteur important à ces connexions entre feuillets. Pour une teneur identique en vanadium, en suivant l'évolution dans le diagramme ternaire de $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ à $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ ($x=0.4$) jusqu'à $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$, (cf. ligne pointillée du diagramme ternaire $\text{BiO}_{1.5}\text{-PbO-VO}_{2.5}$, *fig.I.11.*), il est logique d'attendre qu'une faible teneur en oxygène liée à un taux important d'élément divalent M limite dans les espaces interfeuillets le nombre de groupements OM_4 et améliore donc la séparation des feuillets. Cette tendance est confirmée, *fig.I.21*. Un effet de même nature est obtenu par une forte teneur en vanadium (cas de la famille $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$) qui a tendance à prendre en compte les oxygènes pour former des tétraèdres VO_4 et donc laisser un espace interfeuillet mieux entrevu.

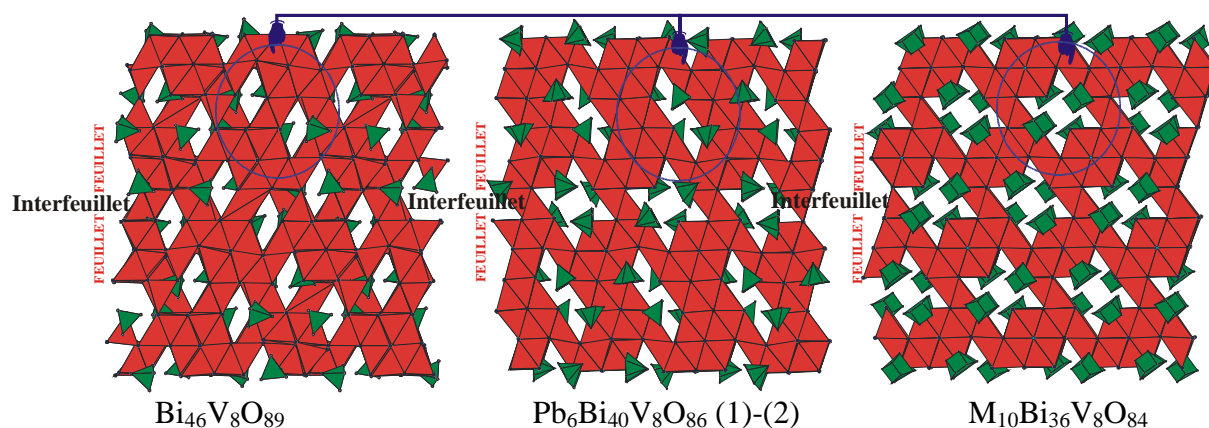


Figure I.21. : Description des structures $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$, $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (1)-(2) et $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ (M=Sr, Cd, Ca) en arrangements tétraédriques OM_4 et VO_4 .

Notre modèle cationique de feuillets tri-couches $[(\text{Bi}, \text{V}) / \text{Bi} / (\text{Bi}, \text{V})]$ où les atomes de vanadium se placent dans les couches externes paraît s'adapter à l'ensemble des composés que nous avons mis en évidence dans ce travail mais également aux autres structures type fluorine vanadates / phosphates répertoriées dans la littérature $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$ [Mauvy 2005], $\text{Bi}_{46}\text{X}_8\text{O}_{89}$ (X=V, P) [Darriet 2005], $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{P}_8\text{O}_{84}$ ($\equiv \text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{P}_4\text{O}_{42}$) [Giraud 2000], $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ ($\equiv \text{Bi}_{42}\text{P}_{12}\text{O}_{93}$) [Mauvy 2005].

Bilan

Deux familles $\text{M}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{M}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ont été étudiées et nous avons pu montrer, par la résolution de **sept** structures cristallines issues des compositions à base de strontium, cadmium et calcium, l'existence de solutions solides. La position du plomb dans le composé $\text{Pb}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ n'a pu être estimée par analogie aux homologues M=Sr, Ca et Cd du fait de la non stoechiométrie des phases et de la diversité des sites mixtes Bi/M dans chaque structure.

La solution solide $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ a été mise en évidence et pour deux compositions choisies $x=0.4$ et $x=0.7$, nous avons résolu les structures de **trois** cristaux dont deux issus de $x=0.4$. Malheureusement, nous n'avons pas pu positionner l'atome plomb sur un site fixe par la difficulté de différencier le plomb et le bismuth par les rayons X et par conséquent définir des formulations pour ces composés.

Le panel des structures cristallines que nous avons mis en évidence et celles issues de la littérature nous a permis d'établir un schéma général en feuillets tri-couches cationiques [(Bi, Bi/M, V), (Bi, Bi/M), (Bi, Bi/M, V)] où les atomes de vanadium se placent uniquement dans les couches externes.

Tableau AI.1. : Données relatives à la résolution structurale de $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ (M=Pb, Sr, Cd, Ca)**Données cristallographiques / Bruker X8 CCD 4K**

Formule nominale	$Pb_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$	$Sr_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$	$Cd_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$	$Ca_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$
Formule affinée	$Bi_{42}V_{12}O_{90}$	$[Sr_{1.43(4)}Bi_{12.57(4)}]_3V_{12}O_{90}$	$[Cd_{1.838(5)}Bi_{12.162(5)}]_3V_{12}O_{90}$	$[Ca_{1.966(3)}Bi_{12.034(3)}]_3V_{12}O_{90}$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	3609.45	3435.86	3432.00	3277.47
Symétrie cristalline	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c (N°15)	C 2/c (N°15)	C 2/c (N°15)	C 2/c (N°15)
Paramètres de maille (Å)	a=19.9345(3) b=11.5464(2) c=27.9515(4) β=110.8813(9)°	a=19.9112(9) b=11.5916(6) c=27.911(1) β=110.872(2)°	a=19.6969(6) b=11.5315(3) c=27.7679(8) β=110.993(1)°	a=19.7711(6) b=11.5481(3) c=27.6881(8) β=110.773(4)°
Volume (Å ³)	6011.07(21)	6015.3(5)	5888.4(3)	5910.7(4)
Nombre de motifs unitaires Z	8/3	8/3	8/3	8/3
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.9742	7.5803	7.7401	7.3637
F000	11947	11432	11433	10957
Collecte des intensités				
Radiation (Å)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)
Domaine angulaire exploré en θ (°)	1.56-36.63	1.56-39.39	1.57-37.93	1.57-40.32
Espace réciproque exploré	-27 ≤ h ≤ 33 -19 ≤ k ≤ 15 -46 ≤ l ≤ 42	-35 ≤ h ≤ 35 -19 ≤ k ≤ 20 -49 ≤ l ≤ 49	-34 ≤ h ≤ 34 -19 ≤ k ≤ 19 -32 ≤ l ≤ 46	-35 ≤ h ≤ 34 -20 ≤ k ≤ 21 -45 ≤ l ≤ 50
Nombre de réflexions collectées	84100	71876	67175	90242
Nombre de réflexions mesurées	14872	17274	14509	18140
Nombre de réflexions indépendantes (I > 3σ(I))	8681	10874	7543	10130
Redondance	5.655	4.161	4.63	4.975
Completeness (%)	99.60	96.44	95	97.91
θ (°)	36.63°	39.39°	36.43°	40.32°
μ ₁ (Mo, Kα) mm ⁻¹	88.500	81.991	79.953	77.882
Tmin/Tmax ratio	0.0717	0.2027	0.3017	0.0706
R(F ²) _{int} avant correction d'absorption	0.2154	0.2227	0.1765	0.2884
R(F ²) _{int} après correction d'absorption	0.0749	0.0720	0.0573	0.0830
Affinement				
Nombre de paramètres	227	230	231	238
Schéma de pondération	1/σ ²	1/σ ²	1/σ ²	1/σ ²
R(F) obs/all	0.0572 / 0.1125	0.0623 / 0.1090	0.0541 / 0.1267	0.0608 / 0.1266
wR(F) obs/all	0.0552 / 0.0601	0.0656 / 0.0700	0.0537 / 0.0583	0.0688 / 0.0741
ρ _{max} , ρ _{min} (e-/Å ³)	8.52 / -8.26	11.08 / -8.40	9.84 / -6.07	14.33 / -13.16
Correction d'extinction secondaire	0.027(1)	0.046(2)	0.0120(8)	0.020(1)

Tableau AI.2. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Bi₄₂V₁₂O₉₀.

Bi42 v 12090

Atome	x	y	z	Ueq*/Uiso		
Bi1	0.24617(2)	0.68931(4)	0.190262(15)	0.01088(13)*		
Bi2	0.22927(2)	0.03326(4)	0.185828(18)	0.01825(16)*		
Bi3	0.57968(2)	0.83422(4)	0.050484(18)	0.01787(16)*		
Bi4	0.40668(2)	0.99115(4)	0.064452(15)	0.01411(14)*		
Bi5	0.08684(2)	0.19241(5)	-0.061405(19)	0.02348(18)*		
Bi6	0.09707(2)	0.31366(4)	-0.186207(15)	0.01307(14)*		
Bi7	0.57912(2)	0.01747(4)	0.186607(15)	0.01021(13)*		
Bi8	0.40943(2)	0.51716(4)	0.187641(16)	0.01223(14)*		
Bi9	0.57717(2)	0.69382(4)	0.183182(16)	0.01098(13)*		
Bi10	-0.08174(2)	0.00933(4)	0.433855(15)	0.01220(14)*		
Bi11	0.23802(2)	0.83753(4)	0.060320(15)	0.01300(14)*		
Bi12	0.25064(3)	0.49970(5)	0.061181(18)	0.02163(17)*		
Bi13	0.24387(3)	0.36074(5)	0.178279(17)	0.02365(17)*		
Bi14	0.24439(3)	0.16280(5)	0.058698(19)	0.02579(19)*		
O1	0.2841(4)	0.1620(7)	0.1621(3)	0.0170(17)		
O2	0.6109(4)	0.8561(7)	0.1641(3)	0.0163(17)		
O3	0.2973(3)	0.5451(7)	0.1665(3)	0.0127(15)		
O4	0.1110(4)	0.3488(8)	-0.1079(3)	0.0235(19)		
O5	0.2031(4)	0.1639(7)	-0.0338(3)	0.0178(17)		
O6	0.6106(4)	0.6623(7)	0.0313(3)	0.0154(16)		
O7	0.6276(4)	0.6149(7)	0.1348(3)	0.0224(19)		
O8	0.6924(4)	0.6691(7)	0.2278(3)	0.0216(18)		
O9	0.6967(4)	0.8607(7)	0.0950(3)	0.0179(17)		
O10	0.2885(4)	0.9859(7)	0.0369(3)	0.0166(17)		
O11	0.6117(4)	0.8549(7)	-0.0162(3)	0.0227(19)		
O12	-0.1945(4)	-0.0279(8)	0.4076(3)	0.033(2)		
O13	0.1897(4)	0.5460(8)	0.2023(3)	0.0253(19)		
O14	0.1377(5)	0.1488(9)	-0.1631(4)	0.041(3)		
Atomes de la molécule rigide : Tetra						
V1	0.07991(9)	0.8547(2)	0.19662(7)	0.0119(3)*		
O15	0.0877(4)	0.9816(6)	0.2311(3)	0.0504(14)		
O16	0.1484(4)	0.7705(7)	0.2285(3)	0.076(2)		
O17	0.0028(4)	0.7868(8)	0.1885(3)	0.080(2)		
O18	0.0826(5)	0.8898(8)	0.1395(3)	0.074(2)		
Groupes rigides moléculaires :						
Positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1	0	0	0	0.00002(9)	-0.00035(17)	-0.00039(7)
Tetra2	-37.8(4)	9.2(4)	107.3(4)	0.32706(9)	-0.21027(17)	-0.13708(6)
Tetra3	165.6(4)	-8.7(4)	-1.8(4)	0.31728(9)	0.00280(17)	-0.00824(7)
Tetra4	-181.7(7)	55.6(3)	27.2(7)	0.50211(9)	-0.70659(17)	-0.13320(7)
Positions atomiques :						
Tetra	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso	
Tetra 1						
V1a	1	0.07991(9)	0.8547(2)	0.19662(7)	0.0119(3)*	
O15a	1	0.0877(4)	0.9812(6)	0.2307(3)	0.050(1)	
O16a	1	0.1484(4)	0.7702(8)	0.2281(3)	0.076(2)	
O17a	1	0.0029(4)	0.7864(8)	0.1881(4)	0.080(2)	
O18a	1	0.0826(5)	0.8894(8)	0.1391(3)	0.074(2)	
Tetra 2						
V1b	1	0.40695(9)	0.6447(2)	0.05993(6)	0.0119(4)*	
O15b	1	0.3894(5)	0.5568(6)	0.1038(3)	0.050(1)	
O16b	1	0.4000(5)	0.5658(6)	0.0091(3)	0.076(2)	
O17b	1	0.3509(6)	0.7571(6)	0.0429(3)	0.080(2)	
O18b	1	0.4909(5)	0.6950(7)	0.0874(3)	0.074(2)	

Tetra 3					
V1c	1	0.39717(9)	0.8578(2)	0.18877(7)	0.0119(4)*
O15c	1	0.4091(5)	0.7262(6)	0.2196(3)	0.050(1)
O16c	1	0.3839(5)	0.9570(8)	0.2271(3)	0.076(2)
O17c	1	0.4675(5)	0.8942(8)	0.1730(3)	0.080(2)
O18c	1	0.3247(5)	0.8465(8)	0.1350(3)	0.074(2)
Tetra 4					
V1d	1	0.58200(9)	0.1484(2)	0.06381(7)	0.0119(4)*
O15d	1	0.5441(4)	0.0740(6)	0.1012(4)	0.050(1)
O16d	1	0.5288(4)	0.2582(8)	0.0368(4)	0.076(2)
O17d	1	0.6640(4)	0.1970(8)	0.0976(4)	0.080(2)
O18d	1	0.5880(5)	0.0565(8)	0.0190(4)	0.074(2)

Tableau AI.3. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Bi}_{42}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0154(2)	0.0066(2)	0.01104(18)	-0.00119(16)	0.00522(16)	-0.00093(16)
Bi2	0.0206(2)	0.0117(2)	0.0249(2)	-0.00204(19)	0.0111(2)	0.00439(18)
Bi3	0.0171(2)	0.0168(3)	0.0216(2)	-0.00009(18)	0.00918(19)	-0.00197(19)
Bi4	0.0137(2)	0.0160(2)	0.0125(2)	0.00155(17)	0.00452(17)	0.00143(17)
Bi5	0.0160(2)	0.0191(3)	0.0324(3)	0.00116(19)	0.0049(2)	-0.0045(2)
Bi6	0.0151(2)	0.0129(2)	0.00970(19)	-0.00075(17)	0.00247(16)	-0.00095(16)
Bi7	0.0132(2)	0.0076(2)	0.01142(19)	0.00083(15)	0.00635(16)	0.00000(15)
Bi8	0.01047(19)	0.0098(2)	0.0150(2)	-0.00125(16)	0.00282(16)	-0.00008(16)
Bi9	0.01185(19)	0.0095(2)	0.01322(19)	-0.00233(16)	0.00648(16)	0.00072(16)
Bi10	0.0129(2)	0.0127(2)	0.01147(19)	0.00390(17)	0.00487(16)	0.00165(16)
Bi11	0.0228(2)	0.0078(2)	0.01036(19)	-0.00368(17)	0.00841(17)	-0.00164(16)
Bi12	0.0244(2)	0.0200(3)	0.0222(2)	0.0018(2)	0.0104(2)	0.0047(2)
Bi13	0.0356(3)	0.0226(3)	0.0103(2)	-0.0103(2)	0.0051(2)	-0.00180(19)
Bi14	0.0274(3)	0.0244(3)	0.0270(3)	0.0043(2)	0.0114(2)	-0.0010(2)
V1a	0.0118(5)	0.0110(5)	0.0131(4)	0.0022(4)	0.0048(4)	0.0002(4)
V1b	0.0128(7)	0.0134(4)	0.0105(5)	0.0000(4)	0.0055(5)	-0.0007(3)
V1c	0.0126(7)	0.0100(5)	0.0131(4)	0.0015(5)	0.0047(4)	-0.0006(4)
V1d	0.0131(4)	0.0113(5)	0.0108(7)	0.0011(3)	0.0038(4)	0.0020(4)

Tableau AI.4. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropes (\AA^2) de $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.24898(2)	0.68895(4)	0.190325(15)	0.01027(11)*
Bi2	1	0.22883(2)	0.03810(4)	0.186161(17)	0.01631(14)*
Bi3	1	0.58119(2)	0.83506(4)	0.049761(18)	0.01769(14)*
Bi4	1	0.40689(2)	0.99515(4)	0.065675(16)	0.01426(13)*
Bi5	1	0.08639(2)	0.18956(5)	-0.059795(19)	0.02279(16)*
Bi6	1	0.09496(2)	0.31556(4)	-0.187396(15)	0.01142(12)*
Bi7	1	0.58203(2)	0.01898(4)	0.186897(15)	0.01103(12)*
Bi8	1	0.41102(2)	0.51721(4)	0.189073(15)	0.01189(12)*
Bi9	1	0.57636(2)	0.69864(4)	0.181935(16)	0.01174(12)*
Bi10	1	-0.08223(2)	0.00976(4)	0.434635(15)	0.01152(12)*
Bi11	1	0.24004(2)	0.83948(4)	0.060014(15)	0.01382(13)*
Bi12	0.798(3)	0.25286(3)	0.49161(5)	0.059610(19)	0.01826(18)*
Sr12	0.202(3)	0.2529	0.4916	0.0596	0.01826(18)*
Bi13	0.594(3)	0.24671(3)	0.35846(6)	0.17935(2)	0.0178(2)*
Sr13	0.406(3)	0.2467	0.3585	0.1793	0.0178(2)*
Bi14	0.177(4)	0.24520(5)	0.16774(9)	0.06128(3)	0.0194(3)*
Sr14	0.823(4)	0.2452	0.1677	0.0613	0.0194(3)*
O1	1	0.2858(4)	0.1638(6)	0.1641(3)	0.0101(13)
O2	1	0.6103(4)	0.8603(6)	0.1633(3)	0.0150(15)
O3	1	0.3003(4)	0.5457(7)	0.1673(3)	0.0174(16)
O4	1	0.1106(4)	0.3510(7)	-0.1101(3)	0.0157(15)
O5	1	0.2007(4)	0.1591(7)	-0.0357(3)	0.0148(15)
O6	1	0.6076(4)	0.6629(7)	0.0298(3)	0.0154(15)

O7	1	0.6272(4)	0.6196(7)	0.1337(3)	0.0188(16)
O8	1	0.6916(4)	0.6783(7)	0.2264(3)	0.0194(16)
O9	1	0.6972(4)	0.8587(7)	0.0914(3)	0.0201(17)
O10	1	0.2904(4)	0.9791(7)	0.0319(3)	0.0180(16)
O11	1	0.6095(5)	0.8541(7)	-0.0184(3)	0.0219(18)
O12	1	-0.1937(5)	-0.0285(7)	0.4084(3)	0.0238(18)
O13	1	0.1939(5)	0.5509(8)	0.2066(3)	0.0266(19)
O14	1	0.1353(5)	0.1506(8)	-0.1667(3)	0.031(2)
V1	1	0.08303(9)	0.85664(16)	0.19679(7)	0.0114(3)*
O15	1	0.0839(5)	0.9857(5)	0.2277(3)	0.0403(13)
O16	1	0.1628(4)	0.7926(8)	0.2265(3)	0.0662(19)
O17	1	0.0155(5)	0.7737(8)	0.1975(4)	0.082(2)
O18	1	0.0726(5)	0.8846(8)	0.1355(3)	0.0685(19)

Groupes rigides moléculaire:

positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1	0	0	0	-0.00002(9)	-0.00016(16)	0.00005(7)
Tetra2	-34.5(4)	11.5(4)	110.8(4)	0.32366(9)	-0.21844(16)	-0.13615(6)
Tetra3	159.1(4)	-11.2(4)	-0.7(4)	0.31544(10)	0.00378(15)	-0.00758(6)
Tetra4	160.1(6)	52.5(4)	18.2(6)	0.50221(10)	-0.71144(16)	-0.13334(6)

Positions atomiques :

Tetra	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Tetra 1					
O15a	1	0.0839(5)	0.9856(6)	0.2277(3)	0.0403(13)
O16a	1	0.1628(4)	0.7925(8)	0.2265(3)	0.0662(19)
O17a	1	0.0155(5)	0.7736(8)	0.1975(4)	0.082(2)
O18a	1	0.0726(5)	0.8844(8)	0.1355(3)	0.0685(19)
Tetra 2					
V1b	1	0.40671(9)	0.63836(16)	0.06059(6)	0.0114(3)*
O15b	1	0.3894(5)	0.5502(6)	0.1045(2)	0.0403(13)
O16b	1	0.4148(6)	0.5532(6)	0.0142(3)	0.0662(19)
O17b	1	0.3418(6)	0.7351(7)	0.0369(3)	0.082(2)
O18b	1	0.4843(5)	0.7086(7)	0.0902(3)	0.0685(19)
Tetra 3					
V1c	1	0.39849(10)	0.86058(15)	0.18916(6)	0.0114(3)*
O15c	1	0.4059(5)	0.7259(6)	0.2166(3)	0.0403(13)
O16c	1	0.3789(5)	0.9541(8)	0.2283(3)	0.0662(19)
O17c	1	0.4738(6)	0.8972(8)	0.1802(3)	0.082(2)
O18c	1	0.3313(6)	0.8579(8)	0.1319(3)	0.0685(19)
Tetra 4					
V1d	1	0.58526(10)	0.14536(16)	0.06340(6)	0.0114(3)*
O15d	1	0.5463(4)	0.0741(6)	0.1010(4)	0.0403(13)
O16d	1	0.5317(4)	0.2571(7)	0.0358(4)	0.0662(19)
O17d	1	0.6677(5)	0.1893(8)	0.0979(4)	0.082(2)
O18d	1	0.5905(5)	0.0542(7)	0.0181(4)	0.0685(19)

Tableau AI.5. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.00726(16)	0.01155(18)	0.01159(17)	-0.00053(15)	0.00284(14)	-0.00025(14)
Bi2	0.01263(19)	0.0128(2)	0.0245(2)	-0.00048(16)	0.00790(18)	0.00351(17)
Bi3	0.01101(19)	0.0227(2)	0.0202(2)	0.00144(17)	0.00658(17)	-0.00153(18)
Bi4	0.00825(17)	0.0171(2)	0.01705(19)	0.00218(15)	0.00402(16)	0.00180(16)
Bi5	0.00934(19)	0.0247(3)	0.0304(3)	0.00111(18)	0.00228(19)	-0.0091(2)
Bi6	0.00771(16)	0.0149(2)	0.00971(17)	0.00003(15)	0.00073(14)	-0.00097(14)
Bi7	0.00758(17)	0.01252(19)	0.01458(18)	0.00196(14)	0.00591(15)	0.00059(14)
Bi8	0.00341(15)	0.0143(2)	0.01588(19)	-0.00112(14)	0.00094(14)	-0.00106(15)
Bi9	0.00455(15)	0.0157(2)	0.01530(18)	-0.00269(14)	0.00394(14)	0.00067(15)
Bi10	0.00541(16)	0.0167(2)	0.01204(17)	0.00375(15)	0.00253(14)	0.00078(15)
Bi11	0.0171(2)	0.0126(2)	0.01245(19)	-0.00374(17)	0.00613(17)	-0.00220(15)

Bi12	0.0154(2)	0.0206(3)	0.0206(3)	0.0013(2)	0.0087(2)	0.0037(2)
Sr12	0.0154(2)	0.0206(3)	0.0206(3)	0.0013(2)	0.0087(2)	0.0037(2)
Bi13	0.0155(3)	0.0218(3)	0.0134(3)	-0.0033(2)	0.0020(2)	-0.0014(2)
Sr13	0.0155(3)	0.0218(3)	0.0134(3)	-0.0033(2)	0.0020(2)	-0.0014(2)
Bi14	0.0125(4)	0.0218(5)	0.0258(5)	0.0011(3)	0.0090(4)	-0.0002(4)
Sr14	0.0125(4)	0.0218(5)	0.0258(5)	0.0011(3)	0.0090(4)	-0.0002(4)
V1	0.0091(4)	0.0138(4)	0.0117(4)	0.0011(3)	0.0042(3)	0.0020(3)
V1b	0.0099(6)	0.0125(3)	0.0119(4)	0.0008(3)	0.0040(4)	-0.0023(3)
V1c	0.0096(6)	0.0132(5)	0.0115(3)	0.0009(4)	0.0039(4)	-0.0020(3)
V1d	0.0111(4)	0.0111(4)	0.0101(6)	0.0016(3)	0.0015(4)	-0.0002(4)

Tableau AI.6. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Cd₆Bi₃₆V₁₂O₉₀

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.25095(3)	0.68230(4)	0.19001(2)	0.01838(16)*
Bi2	1	0.23464(3)	0.03746(5)	0.18529(2)	0.0301(2)*
Bi3	1	0.58117(3)	0.83428(4)	0.05217(2)	0.02285(18)*
Bi4	1	0.40353(3)	0.98700(4)	0.061753(19)	0.01648(16)*
Bi5	1	0.08568(3)	0.19909(5)	-0.06489(2)	0.02556(19)*
Bi6	1	0.09690(3)	0.30891(4)	-0.18529(2)	0.02083(17)*
Bi7	1	0.57774(2)	0.01761(4)	0.185048(18)	0.01463(15)*
Bi8	1	0.41020(3)	0.51642(4)	0.18636(2)	0.02070(17)*
Bi9	1	0.57689(2)	0.69611(4)	0.182521(18)	0.01435(15)*
Bi10	1	-0.08301(2)	0.01388(4)	0.43432(2)	0.01739(16)*
Bi11	0.826(4)	0.23708(3)	0.84442(4)	0.05719(2)	0.01823(19)*
Cd11	0.174(4)	0.2371	0.8444	0.0572	0.01823(19)*
Bi12	0.496(5)	0.25451(4)	0.48242(6)	0.06174(3)	0.0301(3)*
Cd12	0.504(5)	0.2545	0.4824	0.0617	0.0301(3)*
Bi13	0.470(5)	0.24034(4)	0.35951(6)	0.17794(3)	0.0289(3)*
Cd13	0.530(5)	0.2403	0.3595	0.1779	0.0289(3)*
Bi14	0.370(5)	0.24161(4)	0.16926(7)	0.05735(3)	0.0308(3)*
Cd14	0.630(5)	0.2416	0.1693	0.0573	0.0308(3)*
O1	1	0.2871(5)	0.1769(7)	0.1622(4)	0.033(2)
O2	1	0.6172(4)	0.8549(6)	0.1664(3)	0.0201(18)
O3	1	0.2980(5)	0.5318(7)	0.1675(4)	0.031(2)
O4	1	0.1116(5)	0.3551(7)	-0.1083(3)	0.027(2)
O5	1	0.1993(4)	0.1755(7)	-0.0344(3)	0.0217(19)
O6	1	0.6074(5)	0.6648(7)	0.0285(3)	0.028(2)
O7	1	0.6290(5)	0.6179(8)	0.1344(4)	0.039(2)
O8	1	0.6909(6)	0.6588(8)	0.2276(4)	0.046(3)
O9	1	0.6976(5)	0.8547(8)	0.0890(4)	0.037(2)
O10	1	0.2874(5)	0.9886(8)	0.0275(4)	0.035(2)
O11	1	0.5992(5)	0.8590(8)	-0.0197(4)	0.037(2)
O12	1	-0.1958(5)	-0.0181(8)	0.4086(4)	0.034(2)
O13	1	0.1883(5)	0.5547(8)	0.2091(4)	0.040(3)
O14	1	0.1191(7)	0.1435(10)	-0.1498(5)	0.072(4)
Atomes de la molécule rigide: Tetra					
V1	1	0.08791(11)	0.85493(17)	0.19966(9)	0.0174(4)*
O15	1	0.0582(6)	0.9665(7)	0.2262(4)	0.085(2)
O16	1	0.1740(5)	0.8309(10)	0.2309(4)	0.111(3)
O17	1	0.0392(5)	0.7366(7)	0.1962(4)	0.091(2)
O18	1	0.0788(6)	0.8945(9)	0.1399(3)	0.104(3)

Groupes rigides moléculaires :

Positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1	0	0	0	0.00016(11)	0.00019(17)	0.00009(9)
Tetra2	-30.5(5)	29.8(5)	115.0(5)	0.31539(11)	-0.20736(16)	-0.13931(8)
Tetra3	129.7(4)	-5.4(5)	6.0(5)	0.31070(11)	0.00711(16)	-0.01310(8)
Tetra4	124.7(7)	52.7(5)	-8.0(7)	0.50268(11)	-0.70186(17)	-0.13524(8)

Positions atomiques :

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
V1a	1	0.08791(11)	0.85493(17)	0.19966(9)	0.0174(4)*
O15a	1	0.0583(6)	0.9667(8)	0.2262(4)	0.085(2)
O16a	1	0.1741(5)	0.8311(10)	0.2310(4)	0.111(3)
O17a	1	0.0393(5)	0.7368(7)	0.1963(4)	0.091(2)
O18a	1	0.0790(7)	0.8947(9)	0.1400(4)	0.104(3)
V1b	1	0.40315(11)	0.64738(16)	0.06026(8)	0.0174(4)*
O15b	1	0.3826(6)	0.5730(8)	0.1057(4)	0.085(2)
O16b	1	0.4041(7)	0.5609(9)	0.0137(4)	0.111(3)
O17b	1	0.3480(7)	0.7579(8)	0.0379(3)	0.091(2)
O18b	1	0.4868(6)	0.6987(8)	0.0883(4)	0.104(3)
V1c	1	0.39846(11)	0.86185(16)	0.18647(8)	0.0174(4)*
O15c	1	0.3949(6)	0.7337(9)	0.2149(4)	0.085(2)
O16c	1	0.3872(7)	0.9693(9)	0.2214(4)	0.111(3)
O17c	1	0.4741(6)	0.8764(9)	0.1743(4)	0.091(2)
O18c	1	0.3291(7)	0.8640(11)	0.1307(3)	0.104(3)
V1d	1	0.59044(11)	0.15288(17)	0.06432(8)	0.0174(4)*
O15d	1	0.5550(5)	0.0773(8)	0.1019(5)	0.085(2)
O16d	1	0.5419(6)	0.2687(9)	0.0413(5)	0.111(3)
O17d	1	0.6763(5)	0.1859(8)	0.0950(5)	0.091(2)
O18d	1	0.5854(6)	0.0681(9)	0.0146(5)	0.104(3)

Tableau AI.7. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Cd}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0160(2)	0.0178(2)	0.0202(3)	-0.00131(17)	0.0049(2)	0.00019(18)
Bi2	0.0260(3)	0.0267(3)	0.0457(4)	0.0014(2)	0.0228(3)	0.0046(2)
Bi3	0.0149(2)	0.0302(3)	0.0260(3)	-0.00192(19)	0.0104(2)	-0.0064(2)
Bi4	0.0156(2)	0.0183(2)	0.0154(3)	0.00443(17)	0.0052(2)	0.00225(18)
Bi5	0.0152(2)	0.0239(2)	0.0360(4)	0.00011(19)	0.0071(2)	-0.0037(2)
Bi6	0.0182(2)	0.0282(2)	0.0161(3)	-0.00344(19)	0.0062(2)	-0.0029(2)
Bi7	0.0134(2)	0.01413(18)	0.0171(3)	-0.00016(16)	0.00623(19)	-0.00114(17)
Bi8	0.0169(2)	0.0166(2)	0.0240(3)	-0.00008(17)	0.0014(2)	-0.00359(19)
Bi9	0.01191(19)	0.01529(19)	0.0177(3)	-0.00030(16)	0.00750(19)	0.00168(18)
Bi10	0.0138(2)	0.0184(2)	0.0208(3)	0.00329(17)	0.0071(2)	0.00316(19)
Bi11	0.0203(3)	0.0170(2)	0.0155(3)	-0.00283(19)	0.0039(2)	-0.00100(20)
Cd11	0.0203(3)	0.0170(2)	0.0155(3)	-0.00283(19)	0.0039(2)	-0.00100(20)
Bi12	0.0277(4)	0.0348(4)	0.0309(5)	-0.0083(3)	0.0142(4)	0.0012(3)
Cd12	0.0277(4)	0.0348(4)	0.0309(5)	-0.0083(3)	0.0142(4)	0.0012(3)
Bi13	0.0293(4)	0.0323(4)	0.0213(5)	-0.0103(3)	0.0042(3)	-0.0003(3)
Cd13	0.0293(4)	0.0323(4)	0.0213(5)	-0.0103(3)	0.0042(3)	-0.0003(3)
Bi14	0.0213(4)	0.0406(5)	0.0314(6)	0.0000(3)	0.0102(4)	0.0055(3)
Cd14	0.0213(4)	0.0406(5)	0.0314(6)	0.0000(3)	0.0102(4)	0.0055(3)
V1a	0.0175(5)	0.0208(5)	0.0173(5)	-0.0033(4)	0.0102(4)	-0.0018(4)
V1b	0.0136(8)	0.0176(5)	0.0235(5)	0.0008(4)	0.0096(5)	0.0006(3)
V1c	0.0146(7)	0.0196(6)	0.0177(5)	0.0054(5)	0.0052(5)	0.0040(5)
V1d	0.0164(5)	0.0237(5)	0.0110(9)	0.0007(3)	0.0033(5)	0.0002(5)

Tableau AI.8. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Ca₆Bi₃₆V₁₂O₉₀

C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₉						
Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso	
Bi1	1	0.25104(2)	0.68636(4)	0.190912(17)	0.01539(13)*	
Bi2	1	0.23046(3)	0.03790(5)	0.18434(2)	0.02743(18)*	
Bi3	1	0.58097(2)	0.83374(4)	0.05134(2)	0.02117(15)*	
Bi4	1	0.40434(2)	0.99040(4)	0.064020(16)	0.01435(12)*	
Bi5	1	0.08697(2)	0.19455(5)	-0.06291(2)	0.02252(15)*	
Bi6	1	0.09811(2)	0.31063(4)	-0.185964(16)	0.01591(13)*	
Bi7	1	0.58059(2)	0.02089(4)	0.186134(16)	0.01392(12)*	
Bi8	1	0.41055(2)	0.51736(4)	0.188537(18)	0.01759(13)*	
Bi9	1	0.57536(2)	0.70077(4)	0.181704(17)	0.01336(12)*	
Bi10	1	-0.08261(2)	0.01231(4)	0.435004(17)	0.01491(12)*	
Bi11	0.717(2)	0.23790(3)	0.84345(5)	0.05772(2)	0.01618(19)*	
Ca11	0.283(2)	0.2379	0.8435	0.0577	0.01618(19)*	
Bi12	0.695(2)	0.25453(3)	0.48361(6)	0.06033(3)	0.0222(2)*	
Ca12	0.305(2)	0.2545	0.4836	0.0603	0.0222(2)*	
Bi13	0.412(3)	0.24382(5)	0.35768(9)	0.17808(4)	0.0257(3)*	
Ca13	0.588(3)	0.2438	0.3577	0.1781	0.0257(3)*	
Bi14	0.210(3)	0.24210(7)	0.16748(13)	0.05791(6)	0.0282(6)*	
Ca14	0.790(3)	0.2421	0.1675	0.0579	0.0282(6)*	
O1	1	0.2827(4)	0.1698(6)	0.1611(3)	0.0163(15)	
O2	1	0.6125(4)	0.8608(7)	0.1641(3)	0.0167(15)	
O3	1	0.2974(4)	0.5409(7)	0.1671(3)	0.0228(18)	
O4	1	0.1140(4)	0.3529(7)	-0.1086(3)	0.0185(16)	
O5	1	0.1999(4)	0.1668(6)	-0.0353(3)	0.0167(15)	
O6	1	0.6091(4)	0.6643(7)	0.0282(3)	0.0167(15)	
O7	1	0.6259(5)	0.6215(8)	0.1332(4)	0.034(2)	
O8	1	0.6911(5)	0.6737(8)	0.2248(4)	0.029(2)	
O9	1	0.6976(4)	0.8558(7)	0.0890(3)	0.0253(19)	
O10	1	0.2879(4)	0.9879(7)	0.0277(3)	0.0240(18)	
O11	1	0.6001(5)	0.8554(8)	-0.0211(4)	0.029(2)	
O12	1	-0.1950(4)	-0.0186(7)	0.4090(3)	0.0230(17)	
O13	1	0.1925(5)	0.5507(8)	0.2081(4)	0.031(2)	
O14	1	0.1267(7)	0.1438(11)	-0.1589(5)	0.064(4)	
Atomes de la molécule rigide: Tetra						
V1	1	0.08634(9)	0.85609(15)	0.19785(7)	0.0121(3)*	
O15	1	0.0724(5)	0.9841(7)	0.2244(4)	0.071(2)	
O16	1	0.1628(5)	0.7998(9)	0.2348(4)	0.093(3)	
O17	1	0.0181(5)	0.7640(8)	0.1900(4)	0.083(2)	
O18	1	0.0895(6)	0.8836(9)	0.1390(3)	0.076(2)	
Groupes rigides moléculaires :						
Positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1	0	0	0	0.00021(9)	0.00000(15)	0.00002(7)
Tetra2	-24.3(4)	14.0(4)	113.0(4)	0.31793(9)	-0.20938(16)	-0.13718(7)
Tetra3	150.8(4)	1.2(4)	1.5(4)	0.31233(9)	0.00689(15)	-0.00983(7)
Tetra4	161.0(15)	63.6(7)	19.4(14)	0.5022(2)	-0.7043(4)	-0.13472(17)
Tetra5	146(2)	40.9(19)	9(2)	0.4995(7)	-0.6865(13)	-0.1341(5)
Positions atomiques :						
Atome du Tetra	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso	
Tetra1						
V1a	1	0.08634(9)	0.85609(15)	0.19784(7)	0.0121(3)*	
O15a	1	0.0727(6)	0.9841(7)	0.2244(4)	0.071(2)	
O16a	1	0.1630(5)	0.7998(10)	0.2349(4)	0.093(3)	
O17a	1	0.0183(5)	0.7640(8)	0.1900(4)	0.083(2)	
O18a	1	0.0897(6)	0.8836(9)	0.1390(3)	0.076(2)	

Tetra2					
V1b	1	0.40406(9)	0.64671(16)	0.06065(6)	0.0121(3)*
O15b	1	0.3900(7)	0.5601(8)	0.1065(3)	0.071(2)
O16b	1	0.4082(7)	0.5656(8)	0.0135(4)	0.093(3)
O17b	1	0.3390(7)	0.7460(8)	0.0387(4)	0.083(2)
O18b	1	0.4830(6)	0.7176(8)	0.0879(4)	0.076(2)
Tetra3					
V1c	1	0.39846(9)	0.86298(15)	0.18800(6)	0.0121(3)*
O15c	1	0.3994(7)	0.7308(8)	0.2165(4)	0.071(2)
O16c	1	0.3810(7)	0.9634(10)	0.2234(4)	0.093(3)
O17c	1	0.4768(6)	0.8893(9)	0.1801(4)	0.083(2)
O18c	1	0.3333(7)	0.8617(10)	0.1290(3)	0.076(2)
Tetra4					
V1d	0.74(3)	0.5883(2)	0.1515(4)	0.06311(17)	0.0121(3)*
O15d	0.74(3)	0.5503(5)	0.0782(9)	0.1010(5)	0.071(2)
O16d	0.74(3)	0.5358(5)	0.2595(10)	0.0350(5)	0.093(3)
O17d	0.74(3)	0.6711(5)	0.1986(10)	0.0977(5)	0.083(2)
O18d	0.74(3)	0.5961(6)	0.0599(9)	0.0180(5)	0.076(2)
Tetra5					
V1e	0.26(1)	0.5857(7)	0.1697(13)	0.0637(5)	0.0121(3)*
O15e	0.26(1)	0.5587(9)	0.0836(15)	0.1040(7)	0.071(2)
O16e	0.26(1)	0.5466(9)	0.2960(15)	0.0587(7)	0.093(3)
O17e	0.26(1)	0.6754(8)	0.1839(15)	0.0851(7)	0.083(2)
O18e	0.26(1)	0.5603(9)	0.1063(15)	0.0052(6)	0.076(2)

Tableau AI.9. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Ca}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.01484(18)	0.01283(19)	0.01820(19)	-0.00112(15)	0.00550(15)	-0.00154(17)
Bi2	0.0291(3)	0.0221(3)	0.0373(3)	-0.0017(2)	0.0195(2)	0.0058(2)
Bi3	0.0152(2)	0.0270(3)	0.0245(2)	-0.00076(17)	0.01081(17)	-0.00499(20)
Bi4	0.01466(18)	0.0133(2)	0.01520(18)	0.00389(14)	0.00540(15)	0.00246(16)
Bi5	0.01435(19)	0.0190(2)	0.0310(3)	-0.00142(16)	0.00396(18)	-0.0059(2)
Bi6	0.01631(19)	0.0180(2)	0.01218(17)	-0.00235(16)	0.00356(14)	-0.00236(16)
Bi7	0.01596(18)	0.01161(18)	0.01610(18)	0.00135(14)	0.00802(15)	-0.00021(15)
Bi8	0.01331(18)	0.0142(2)	0.0210(2)	-0.00045(15)	0.00085(16)	-0.00272(17)
Bi9	0.01169(17)	0.01281(19)	0.01743(19)	-0.00150(14)	0.00745(14)	0.00071(16)
Bi10	0.01173(17)	0.0164(2)	0.01725(19)	0.00271(15)	0.00597(15)	0.00060(17)
Bi11	0.0224(3)	0.0105(3)	0.0159(3)	-0.0028(2)	0.0071(2)	-0.0016(2)
Ca11	0.0224(3)	0.0105(3)	0.0159(3)	-0.0028(2)	0.0071(2)	-0.0016(2)
Bi12	0.0263(3)	0.0202(4)	0.0240(3)	-0.0047(2)	0.0137(3)	-0.0014(3)
Ca12	0.0263(3)	0.0202(4)	0.0240(3)	-0.0047(2)	0.0137(3)	-0.0014(3)
Bi13	0.0314(5)	0.0294(6)	0.0138(4)	-0.0081(4)	0.0049(4)	-0.0013(4)
Ca13	0.0314(5)	0.0294(6)	0.0138(4)	-0.0081(4)	0.0049(4)	-0.0013(4)
Bi14	0.0224(7)	0.0290(9)	0.0353(9)	0.0030(5)	0.0127(6)	0.0035(6)
Ca14	0.0224(7)	0.0290(9)	0.0353(9)	0.0030(5)	0.0127(6)	0.0035(6)
V1a	0.0139(4)	0.0105(4)	0.0127(4)	-0.0001(3)	0.0057(4)	-0.0003(3)
V1b	0.0110(7)	0.0101(3)	0.0084(4)	-0.0015(3)	0.0019(4)	0.0015(3)
V1c	0.0117(6)	0.0091(4)	0.0092(4)	-0.0024(4)	0.0027(4)	0.0006(3)
V1d	0.0119(4)	0.0086(4)	0.0123(7)	-0.0016(3)	0.0067(4)	-0.0008(4)
V1e	0.0122(5)	0.0096(4)	0.0103(7)	-0.0028(3)	0.0056(5)	-0.0011(4)

Tableau AI.10. : Données relatives à la résolution structurale de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (1) et (2)

Données cristallographiques / Bruker CCD 4K		
Formule nominale	$\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (1)	$\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ (2)
Formule affinée	$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{90}$	$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{88}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	5730.26	5714.26
Symétrie cristalline	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/m (No.12)	C 2/m (No.12)
Paramètres de maille (Å)	a=20.0822(4) b=11.6351(2) c=21.0878(5) $\beta=111.678(1)^\circ$	a=20.0874(4) b=11.6841(2) c=29.5629(6) $\beta=98.816(1)^\circ$
Volume (Å ³)	4578.8(2)	6056.5(2)
Nombre de motifs unitaires Z	2	3
Masse volumique calculée (g.cm^{-3})	8.3097	8.3007
F000	9440	14112
Collecte des intensités		
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire exploré en θ (°)	2.39 – 37.82	2.19 – 36.29
Espace réciproque exploré	-33 ≤ h ≤ 36 -20 ≤ k ≤ 17 -36 ≤ l ≤ 38	-35 ≤ h ≤ 35 -20 ≤ k ≤ 19 -48 ≤ l ≤ 52
Nombre de réflexions collectées	63114	97783
Nombre de réflexions mesurées	14458	20474
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	7142	10425
Redondance	4.365	4.776
Completeness (%)	96.71	96.80
θ (°)	40.35°	39.42°
μ_1 (Mo, K α) mm^{-1}	94.929	90.516
Tmin/Tmax ratio	0.2416	0.263
$R(F^2)_{\text{int}}$ avant correction d'absorption	0.2914	0.1934
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.0719	0.0604
Affinement		
Nombre de paramètres	223	315
Schéma de pondération	$1/\sigma^2$	$1/\sigma^2$
R(F) obs/all	0.0804 / 0.1767	0.0661 / 0.1521
wR(F) obs/all	0.0903 / 0.0982	0.0693 / 0.0762
pmax, pmin ($e^-/\text{Å}^3$)	18.28 / -19.89	26.12 / -27.34
Correction d'extinction secondaire	0.011(1)	0.019(1)

Tableau AI.11. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Pb₆Bi₄₀V₈O₈₆(1).

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso	
Bi1	1	0.53398(3)	0.17604(5)	0.42325(3)	0.01719(15)	
Bi2	1	0.63603(3)	0.15959(5)	0.08038(3)	0.02117(17)	
Bi3	1	0.42193(3)	0.32240(7)	0.25264(4)	0.0357(2)	
Bi4	1	0.30325(3)	0.16864(6)	0.08596(3)	0.0256(2)	
Bi5	1	0.69710(2)	0.33975(5)	0.42105(3)	0.01914(16)	
Bi6	1	0.59019(2)	0.16935(5)	0.25966(3)	0.01623(15)	
Bi7	1	0.97169(3)	0.16517(5)	0.09388(3)	0.02052(18)	
Bi8	1	0.24264(3)	0.17281(6)	0.23228(4)	0.0366(3)	
Bi9	1	0.86054(3)	0.15539(6)	0.40604(3)	0.0266(2)	
Bi10	1	0.42106(4)	0	0.26023(4)	0.0226(3)	
Bi11	1	0.08650(5)	0	0.25932(6)	0.0462(4)	
Bi12	1	0.03086(4)	0	0.42105(5)	0.0301(3)	
Bi13	1	0.81432(6)	0	0.09090(5)	0.0394(4)	
Bi14	1	0.76006(4)	0	0.24415(4)	0.0221(2)	
O1	1	0.6921(6)	0	0.1020(7)	0.021(3)	
O2	1	0.8410(6)	0	0.1966(7)	0.027(3)	
O3	1	0.9495(9)	0	0.1235(10)	0.055(5)	
O4	1	0.8538(8)	0	0.3382(9)	0.048(4)	
O5	1	0.6470(8)	0.5	0.3822(9)	0.042(4)	
O6	1	0.9235(8)	0	0.4612(9)	0.041(4)	
O7	1	0.0011(8)	0	0.2959(8)	0.039(4)	
O8	1	0.3725(4)	0.3143(9)	0.1122(5)	0.0213(19)	
O9	1	0.6544(5)	0.3088(10)	0.3138(6)	0.036(3)	
O10	1	0.5988(5)	0.3248(10)	0.4423(6)	0.033(2)	
O11	1	0.5204(5)	0.3058(10)	0.2039(5)	0.031(2)	
O12	1	0.7396(9)	0.2367(17)	0.1329(10)	0.106(6)	
O13	1	0.3083(7)	0.3110(13)	0.2893(7)	0.058(4)	
O14	1	0.3514(7)	-0.1451(13)	0.2083(8)	0.066(4)	
O15	1	0.4527(7)	0.3133(14)	0.3807(8)	0.064(4)	
O16	1	0.2828(14)	0.197(3)	-0.0249(15)	0.181(11)	
O17	1	0.5076(7)	0.1833(13)	0.3132(8)	0.061(4)	
O18	1	0.6549(7)	0.1914(15)	0.1903(8)	0.074(5)	
V1	1	0.69789(14)	0	0.40938(15)	0.0148(9)	
O19	1	0.6480(7)	-0.1201(13)	0.4087(8)	0.065(4)	
O20	1	0.7738(10)	0	0.4739(11)	0.070(6)	
O21	1	0.7117(11)	0	0.3357(12)	0.084(7)	
Atomes de la molécule rigide: Tetra						
V2	1	0.1128	-0.5	0.8504	0.0250(7)	
O22	0.5	0.1746(19)	-0.5	0.8187(17)	0.113(11)	
O23	1	0.1470(10)	-0.5	0.9332(8)	0.103(5)	
O24	0.5	0.1434(9)	-0.6160(15)	0.8222(8)	0.054(4)	
O25	0.5	0.0221(13)	-0.5	0.8224(14)	0.064(6)	
O26	0.5	0.0619(14)	-0.388(2)	0.8149(13)	0.125(9)	
Groupes rigides moléculaires :						
Positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1	180	9.243	180	0.24523(18)	0.5021	-0.4532(2)
Tetra2	0	91.7(8)	0	0.35911(16)	0.5021	-0.7496(2)
Tetra3	180	-58.0(9)	0	0.01555(17)	0.5021	-0.7761(2)
Positions atomiques :						
Atome du Tetra	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso	
Tetra1						
V2a	1	0.3579(2)	0	0.3972(2)	0.0250(8)*	
O22a	0.5	0.287(2)	0	0.416(1)	0.11(1)	
O23a	1	0.337(1)	0	0.3151(8)	0.103(5)	
O24a	0.5	0.320(1)	-0.114(1)	0.4182(8)	0.054(4)	
O25a	0.5	0.448(1)	0	0.438(1)	0.064(6)	
O26a	0.5	0.405(1)	0.114(2)	0.438(1)	0.125(9)	

Tetra2					
V2b	1	0.4719(1)	0	0.1008(2)	0.025(1)*
O22b	0.5	0.410(2)	0	0.026(2)	0.11(1)
O23b	1	0.551(1)	0	0.096(1)	0.103(5)
O24b	0.5	0.427(1)	-0.114(1)	0.059(1)	0.054(4)
O25b	0.5	0.479(1)	0	0.183(1)	0.064(6)
O26b	0.5	0.453(1)	0.114(2)	0.139(1)	0.125(9)
Tetra3					
V2c	1	0.1283(2)	0	0.0743(2)	0.0250(7)*
O22c	0.5	0.081(2)	0	0.122(2)	0.11(1)
O23c	1	0.2135(9)	0	0.1199(9)	0.103(5)
O24c	0.5	0.091(1)	0.114(1)	0.0955(8)	0.054(4)
O25c	0.5	0.115(1)	0	-0.009(1)	0.064(6)
O26c	0.5	0.099(1)	-0.114(2)	0.023(1)	0.125(9)

Tableau AI.12. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}(1)$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0213(2)	0.0140(3)	0.0145(2)	0.00053(19)	0.00463(18)	0.0011(2)
Bi2	0.0204(2)	0.0195(3)	0.0175(2)	0.00358(19)	-0.00004(19)	0.0025(2)
Bi3	0.0427(3)	0.0295(4)	0.0338(4)	0.0054(3)	0.0128(3)	-0.0028(3)
Bi4	0.0324(3)	0.0209(3)	0.0227(3)	-0.0129(2)	0.0093(2)	-0.0067(2)
Bi5	0.0185(2)	0.0194(3)	0.0147(2)	0.00238(19)	0.00060(18)	0.0036(2)
Bi6	0.01584(19)	0.0133(3)	0.0187(2)	0.00148(17)	0.00541(17)	0.0000(2)
Bi7	0.0288(2)	0.0152(3)	0.0218(3)	-0.0010(2)	0.0142(2)	0.0022(2)
Bi8	0.0331(3)	0.0219(4)	0.0522(5)	-0.0076(3)	0.0127(3)	-0.0051(3)
Bi9	0.0311(3)	0.0231(3)	0.0277(3)	0.0024(2)	0.0132(2)	0.0016(3)
Bi10	0.0206(3)	0.0143(4)	0.0279(4)	0	0.0032(3)	0
Bi11	0.0388(5)	0.0515(7)	0.0648(7)	0	0.0385(5)	0
Bi12	0.0336(4)	0.0261(5)	0.0181(4)	0	-0.0053(3)	0
Bi13	0.0633(6)	0.0372(6)	0.0191(4)	0	0.0168(4)	0
Bi14	0.0191(3)	0.0266(5)	0.0223(4)	0	0.0098(3)	0
V1	0.0149(11)	0.0155(17)	0.0085(13)	0	-0.0022(10)	0
V2a	0.0350(13)	0.0186(12)	0.0275(8)	0	0.0187(9)	0
V2b	0.0195(14)	0.0186(12)	0.0323(15)	0	0.0042(13)	0
V2c	0.0218(11)	0.0186(12)	0.0374(10)	0	0.0143(9)	0

Tableau AI.13. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (\AA^2) de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}(2)$.

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0	0	0	0.0320(4)
Bi2	1	0	-0.68345(7)	0	0.0297(3)
Bi3	1	-0.04978(4)	-0.5	0.34010(2)	0.01357(18)
Bi4	1	0.10030(4)	0	0.32775(3)	0.0198(2)
Bi5	1	-0.07026(4)	0	0.44698(2)	0.0196(2)
Bi6	1	-0.03870(4)	0	0.22719(3)	0.0253(2)
Bi7	1	-0.16527(5)	-0.5	0.00509(5)	0.0624(5)
Bi8	1	-0.03170(7)	-0.5	0.10632(3)	0.0511(4)
Bi9	1	-0.21652(4)	0	0.34166(3)	0.0323(3)
Bi10	1	-0.02800(2)	-0.83102(4)	0.110886(16)	0.01426(13)
Bi11	1	-0.22032(2)	-0.66825(4)	0.340208(16)	0.01246(12)
Bi12	1	-0.19103(2)	-0.66820(4)	0.115972(17)	0.01399(13)
Bi13	1	-0.07545(2)	-0.32255(4)	0.449663(15)	0.01227(12)
Bi14	1	-0.02206(3)	-0.32706(4)	0.223222(17)	0.01639(14)
Bi15	1	-0.05726(3)	0.18033(5)	0.33353(2)	0.02979(18)
Bi16	1	-0.33135(2)	-0.32914(4)	-0.000809(19)	0.01725(14)
Bi17	1	0.09232(3)	0.15561(4)	0.436953(18)	0.01849(14)
Bi18	1	-0.36718(3)	-0.65830(4)	0.219447(17)	0.01601(13)
Bi19	1	-0.13695(3)	-0.65663(4)	-0.104298(18)	0.01703(13)
Bi20	1	-0.19111(2)	-0.16785(4)	0.228886(17)	0.01515(13)
Bi21	1	-0.26146(2)	-0.65896(4)	0.551714(15)	0.01298(12)

Bi22	1	-0.38563(3)	-0.17585(5)	0.32178(2)	0.02743(18)
O1	1	0.0631(9)	0	0.3954(6)	0.060(5)
O2	1	-0.1640(6)	-0.5	0.0958(4)	0.024(3)
O3	1	-0.0552(8)	0	0.5240(6)	0.047(4)
O4	1	-0.1535(7)	0	0.2469(5)	0.033(3)
O5	1	-0.4089(6)	-0.5	0.2391(4)	0.017(2)
O6	1	-0.1103(8)	0	0.3632(6)	0.053(5)
O7	1	-0.0066(6)	0	0.2977(4)	0.019(3)
O8	1	-0.2843(8)	-0.5	0.5791(6)	0.045(4)
O9	1	-0.0916(9)	-0.5	-0.0811(6)	0.057(5)
O10	1	-0.0632(7)	-0.5	0.0343(5)	0.031(3)
O11	1	-0.1773(4)	-0.8022(7)	0.3023(3)	0.025(2)
O12	1	-0.1286(4)	-0.1718(7)	0.4616(3)	0.0212(19)
O13	1	-0.2043(6)	-0.7080(10)	0.0451(4)	0.052(3)
O14	1	-0.0810(4)	-0.1853(7)	0.2403(3)	0.0181(18)
O15	1	-0.2453(5)	-0.6926(8)	0.6244(3)	0.027(2)
O16	1	-0.1384(5)	-0.6776(8)	-0.0314(4)	0.034(2)
O17	1	0.0333(5)	-0.7073(8)	0.0847(3)	0.025(2)
O18	1	0.0786(6)	0.1903(9)	0.3595(4)	0.043(3)
O19	1	-0.4366(5)	-0.2630(8)	0.2611(3)	0.030(2)
O20	1	0.0252(7)	-0.8024(11)	0.1793(5)	0.063(4)
O21	1	0.1812(6)	-0.8129(10)	0.2950(5)	0.056(3)
O22	1	-0.0150(5)	-0.6412(9)	0.3031(4)	0.039(3)
O23	1	-0.1037(6)	-0.3134(9)	0.3770(4)	0.045(3)
O24	1	-0.4397(6)	-0.3332(10)	-0.0241(4)	0.051(3)
O25	1	-0.0836(5)	-0.3154(9)	0.1251(4)	0.039(3)
O26	1	-0.0114(8)	0.1848(13)	0.4281(6)	0.083(5)

Atomes de la molécule rigide: Tetra1

V1	1	-0.1901	0	0.1138	0.0132(4)
O27	1	-0.1525(8)	0	0.0672(4)	0.082(3)
O28	1	-0.2743(6)	0	0.0970(5)	0.093(4)
O29	1	-0.1684(5)	-0.1182(6)	0.1447(3)	0.072(2)

Atomes de la molécule rigide: Tetra2

V2	1	-0.0884	-0.5	0.5704	0.0227(7)
O30	0.5	-0.0208(15)	-0.5	0.5473(11)	0.076(8)
O31	1	-0.0645(9)	-0.5	0.6286(5)	0.076(4)
O32	0.5	-0.0634(11)	-0.6167(17)	0.5448(7)	0.078(6)
O33	0.5	-0.174(2)	-0.5	0.5589(15)	0.142(16)
O34	0.5	-0.1343(8)	-0.3815(13)	0.5567(6)	0.043(4)

Groupes rigides moléculaires :

positions	Φ	χ	ψ	xtrans	ytrans	ztrans
Tetra1#1	0	0	0	-0.00032(14)	0	0.00003(10)
Tetra1#2	180	92.7(6)	180	-0.17727(14)	0.5	-0.01325(10)
Tetra1#3	0	-74.8(6)	180	-0.05416(14)	0.5	0.32670(9)
Tetra1#4	180	56.4(7)	180	0.50383(14)	1	0.12079(10)
Tetra2#1	0	0	0	0.00014(16)	0	-0.00018(12)
Tetra2#2	-180	44.0(7)	0	-0.27247(16)	0.5	-0.35117(13)

Positions atomiques :

Atome du Tetra	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Tetra#1					
V1a	1	-0.1904(1)	0	0.11382(10)	0.0132(4)*
O27a	1	-0.1528(8)	0	0.0673(4)	0.082(3)
O28a	1	-0.2746(6)	0	0.0971(6)	0.093(4)
O29a	1	-0.1688(5)	-0.1182(6)	0.1447(3)	0.072(2)
V1b	1	-0.3674(1)	-0.5	0.10054(10)	0.0132(4)*
O27b	1	-0.4407(7)	-0.5	0.0653(5)	0.082(3)
O28b	1	-0.3831(8)	-0.5	0.1550(4)	0.093(4)
O29b	1	-0.3238(4)	-0.6182(6)	0.0919(3)	0.072(2)

V1c	1	-0.2443(1)	-0.5	0.44049(9)	0.0132(4)*
O27c	1	-0.2871(6)	-0.5	0.4846(5)	0.082(3)
O28c	1	-0.2999(7)	-0.5	0.3915(5)	0.093(4)
O29c	1	-0.1967(4)	-0.3818(6)	0.4422(3)	0.072(2)
V1d	1	0.31373(14)	0	0.23459(10)	0.0132(4)*
O27d	1	0.2303(8)	0	0.2328(5)	0.082(3)
O28d	1	0.3504(8)	0	0.2899(4)	0.093(4)
O29d	1	0.3372(5)	-0.1182(6)	0.2091(3)	0.072(2)
Tetra#2					
V2a	1	-0.0882(1)	-0.5	0.5702(1)	0.0227(7)*
O30a	0.5	-0.020(1)	-0.5	0.547(1)	0.076(8)
O31a	1	-0.0643(9)	-0.5	0.6285(5)	0.076(4)
O32a	0.5	-0.063(1)	-0.617(2)	0.5446(7)	0.078(6)
O33a	0.5	-0.174(2)	-0.5	0.558(1)	0.142(6)
O34a	0.5	-0.1342(8)	-0.381(1)	0.5566(6)	0.043(4)
V2b	1	-0.3608(1)	0	0.2192(1)	0.0227(7)*
O30b	0.5	-0.401(1)	0	0.168(1)	0.076(8)
O31b	1	-0.4191(8)	0	0.2560(6)	0.076(4)
O32b	0.5	-0.364(1)	0.117(2)	0.1861(8)	0.078(6)
O33b	0.5	-0.283(2)	0	0.250(1)	0.142(6)
O34b	0.5	-0.3138(8)	-0.118(1)	0.2299(6)	0.043(4)

Tableau AI.14. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}(2)$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0260(6)	0.0171(5)	0.0570(9)	0	0.0192(6)	0
Bi2	0.0378(5)	0.0197(4)	0.0322(5)	0	0.0075(4)	0
Bi3	0.0193(3)	0.0112(3)	0.0110(3)	0	0.0047(2)	0
Bi4	0.0096(3)	0.0284(4)	0.0196(4)	0	-0.0040(3)	0
Bi5	0.0268(4)	0.0247(4)	0.0080(3)	0	0.0050(3)	0
Bi6	0.0301(4)	0.0267(4)	0.0170(4)	0	-0.0031(3)	0
Bi7	0.0194(4)	0.0301(5)	0.1331(12)	0	-0.0026(6)	0
Bi8	0.0983(10)	0.0405(6)	0.0174(4)	0	0.0180(5)	0
Bi9	0.0146(4)	0.0515(6)	0.0286(4)	0	-0.0033(3)	0
Bi10	0.0170(2)	0.0142(2)	0.0105(2)	-0.00236(18)	-0.00145(16)	0.00312(18)
Bi11	0.0112(2)	0.0128(2)	0.0128(2)	0.00176(16)	0.00008(16)	0.00028(17)
Bi12	0.0128(2)	0.0158(2)	0.0136(2)	0.00098(18)	0.00263(16)	0.00168(18)
Bi13	0.0120(2)	0.0162(2)	0.00814(19)	-0.00147(17)	0.00009(15)	0.00138(17)
Bi14	0.0154(2)	0.0144(2)	0.0184(2)	0.00181(18)	-0.00089(18)	-0.00652(19)
Bi15	0.0255(3)	0.0309(3)	0.0330(3)	0.0080(2)	0.0048(2)	0.0017(3)
Bi16	0.0113(2)	0.0134(2)	0.0262(3)	0.00147(17)	0.00010(18)	-0.00152(19)
Bi17	0.0168(2)	0.0201(3)	0.0178(2)	0.00349(19)	0.00002(18)	-0.0011(2)
Bi18	0.0180(2)	0.0169(2)	0.0145(2)	0.00238(19)	0.00682(18)	-0.00272(19)
Bi19	0.0159(2)	0.0153(2)	0.0171(2)	-0.00041(18)	-0.00667(17)	-0.00142(19)
Bi20	0.0157(2)	0.0132(2)	0.0143(2)	-0.00149(18)	-0.00477(17)	-0.00138(18)
Bi21	0.0143(2)	0.0162(2)	0.00784(19)	-0.00001(17)	-0.00017(15)	-0.00237(17)
Bi22	0.0420(3)	0.0171(3)	0.0210(3)	-0.0098(2)	-0.0021(2)	-0.0018(2)
V1a	0.0109(7)	0.0132(7)	0.0163(7)	0	0.0052(5)	0
V1b	0.0156(7)	0.0132(7)	0.0097(7)	0	-0.0009(6)	0
V1c	0.0172(6)	0.0132(7)	0.0090(8)	0	0.0021(5)	0
V1d	0.0107(8)	0.0132(7)	0.0144(6)	0	-0.0017(5)	0
V2a	0.0184(12)	0.0207(11)	0.0267(12)	0	-0.0038(9)	0
V2b	0.0152(11)	0.0207(11)	0.0317(15)	0	0.0022(9)	0

Tableau AI.15. : Données relatives à la résolution structurale de $\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$ (x=0.7) sur Bruker X8 CCD 4K

Formule nominale	$\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$
Formule affinée	$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{88}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	5714.26
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	I mmm(N°71)
Paramètres de maille (Å)	a=12.1371(4) b=11.6935(4) c=16.0191(6)
Volume (Å ³)	2273.5(1)
Nombre de motifs unitaires Z	1
Masse volumique calculée (g.cm^{-3})	8.3445
F000	4704
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire exploré en θ (°)	2.11 – 44.78
Espace réciproque exploré	-13 ≤ h ≤ 23 -22 ≤ k ≤ 23 -30 ≤ l ≤ 28
Nombre de réflexions collectées	29396
Nombre de réflexions mesurées	4709
Nombre de réflexions indépendantes (I > 3 σ (I))	2332
Redondance	6.243
Completeness (%)	95
θ (°)	44.36°
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	95.59
Tmin/Tmax ratio	0.248
$R(F^2)_{\text{int}}$ avant correction d'absorption	0.2421
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.0811
Affinement	
Nombre de paramètres	81
Schéma de pondération	1/ σ^2
R(F) obs/all	0.0649 / 0.1442
wR(F) obs/all	0.0826 / 0.0887
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e-/Å ³)	13.34 / -14.83
Correction d'extinction secondaire	0.029(2)

Tableau AI.16. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (\AA^2) de $\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.15865(3)	0.67004(3)	0.67450(3)	0.02365(12)
Bi2	1	0	0.83787(4)	0.84241(3)	0.01945(13)
Bi3	1	0.34514(6)	0.5	0.83368(5)	0.0495(3)
Bi4	1	0.18650(4)	0.66094(4)	0	0.02226(14)
Bi5	1	0.5	0.67985(8)	0	0.0390(3)
Bi6	1	0	0.5	0.5	0.0343(4)
O1	1	0.1344(8)	0.8073(9)	0.7608(6)	0.069(3)
O2	1	0.1821(5)	0.8116(6)	0.5911(4)	0.0303(14)
O3	1	0	0.6620(13)	0.4098(11)	0.086(5)
O4	1	0.2669(11)	0.5	0.9765(10)	0.088(5)
O5	1	0	0	0.7798(9)	0.038(3)
O6	1	0.5	0.5	0.9047(10)	0.043(4)
V1	1	0.1965(3)	0	0	0.0236(9)
O7	0.5	0.1694(16)	-0.1228(11)	-0.0502(12)	0.068(5)
O8	0.5	0.142(4)	0	-0.0953(15)	0.17(2)
O9	0.5	0.086(3)	-0.087(4)	0	0.19(2)
V2	1	0.5	0	0.34229(19)	0.0196(8)
O10	0.5	0.585(2)	0.1092(17)	0.3484(18)	0.110(9)
O11	0.5	0.5	-0.130(2)	0.381(3)	0.16(2)
O12	1	0.5	0	0.2415(6)	0.159(13)

Tableau AI.17. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87.5}$

Atome						
Bi1	0.0234(2)	0.02039(18)	0.0272(2)	0.00022(12)	-0.00642(13)	0.00632(12)
Bi2	0.0220(2)	0.0216(2)	0.0148(2)	0	0	0.00178(16)
Bi3	0.0472(4)	0.0476(4)	0.0537(5)	0	-0.0298(3)	0
Bi4	0.0161(2)	0.0199(2)	0.0308(3)	0.00244(15)	0	0
Bi5	0.0466(6)	0.0264(4)	0.0440(6)	0	0	0
Bi6	0.0619(8)	0.0160(4)	0.0251(6)	0	0	0
V1	0.0274(15)	0.0127(12)	0.0308(17)	0	0	0
V2	0.0198(14)	0.0237(14)	0.0153(13)	0	0	0

Tableau AI.18. : Données relatives à la résolution structurale de $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ (M =Sr, Cd, Ca)**Données cristallographiques / Bruker CCD 4K**

Formule nominale	Sr₁₀Bi₃₆V₈O₈₄	Cd₁₀Bi₃₆V₈O₈₄	Ca₁₀Bi₃₆V₈O₈₄
Formule affinée	[Sr _{3.576(5)} Bi _{19.424(5)}] ₂ V ₈ O ₈₄	[Cd _{3.577(7)} Bi _{19.423(7)}] ₂ V ₈ O ₈₄	[Ca _{4.207(4)} Bi _{18.793(4)}] ₂ V ₈ O ₈₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	5248.28	5336.84	4971.78
Symétrie cristalline	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	I mmm (N°71)	P nm (N°58)	P nm (N°58)
Paramètres de maille (Å)	a=11.9411(5) b=11.7063(5) c=16.3652(7)	a=11.9529(7) b=11.4873(3) c=15.965(1)	a=11.9584(2) b=11.5275(2) c=16.0738(3)
Volume (Å ³)	2287.6(2)	2192.2(2)	2215.77(8)
Nombre de motifs unitaires Z	1	1	1
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.6167	8.0825	7.4494
F000	4350	4221	4146
Collecte des intensités			
Radiation (Å)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)	0.71073 (Mo Kα)
Domaine angulaire exploré en θ (°)	2.11 – 38.42	2.13 – 36.73	2.12 – 36.68
Espace réciproque exploré	-20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 20 -28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ h ≤ 20 -17 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 26 -18 ≤ l ≤ 19
Nombre de réflexions collectées	35353	42451	69425
Nombre de réflexions mesurées	3526	5669	5712
Nombre de réflexions indépendantes (I>3σ(I))	1757	3023	3735
Redondance	10.026	7.488	12.154
Completeness (%)	100	99.89	99.9
θ(°)	38.42°	36.73°	36.68°
μ ₁ (Mo, Kα) mm ⁻¹	84.490	85.549	80.796
Tmin/Tmax ratio	0.255	0.188	0.288
R(F ²) _{int} avant correction d'absorption	0.1542	0.1903	0.1531
R(F ²) _{int} après correction d'absorption	0.0385	0.0475	0.0576
Affinement			
Nombre de paramètres	83	112	130
Schéma de pondération	1/σ ²	1/σ ²	1/σ ²
R(F) obs/all	5.91 / 14.06	5.27 / 11.52	5.33 / 9.11
wR(F) obs/all	6.31 / 6.81	4.74 / 4.95	5.13 / 5.27
ρ _{max} , ρ _{min} (e-/Å ³)	3.13 / -4.56	10.88 / -21.39	12.75 / -19.80
Correction d'extinction secondaire	0.0025(8)	0.0236(9)	0.067(2)

Tableau AI.19. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Sr₁₀Bi₃₆V₈O₈₄.

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.16055(5)	0.32757(4)	0.17018(3)	0.0245(1)*
Bi2	1	0.5	0.33829(5)	0.16430(4)	0.0191(2)*
Bi3	1	0.31926(6)	0.16321(6)	0	0.0217(2)*
Bi4	1	0	0.5	0	0.0448(6)*
Sr1	0.394(5)	0.1599(1)	0	0.16122(7)	0.0366(4)*
Bi1b	0.606(5)	0.1599(1)	0	0.16122(7)	0.0366(4)*
Sr2	1	0	0.1682(2)	0	0.0200(7)*
O1	1	0.1922(7)	0.1871(7)	0.0902(5)	0.029(2)
O2	1	0.3662(9)	0.311(1)	0.2461(7)	0.069(3)
O3	1	0	0.334(1)	0.103(1)	0.068(5)
O4	0.5	0.249(2)	0	0.022(1)	0.038(7)
O5	1	0.5	0.5	0.219(1)	0.052(6)
O6	1	0	0	0.097(1)	0.031(4)
V1	1	0.3185(4)	0.5	0	0.028(1)*
O7	0.5	0.340(2)	0.379(1)	-0.047(1)	0.12(1)
O8	0.5	0.200(3)	0.5	-0.051(3)	0.20(3)
O9	0.5	0.362(4)	0.5	-0.095(1)	0.15(2)
V2	1	0.5	0	0.1627(3)	0.032(1)*
O10	0.5	0.434(2)	0.123(1)	0.158(2)	0.13(1)
O11	0.5	0.418(4)	0	0.081(2)	0.24(3)
O12	0.5	0.601(3)	0	0.232(3)	0.19(2)

Tableau AI.20. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (Å²) de Sr₁₀Bi₃₆V₈O₈₄

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi1	0.0272(3)	0.0166(2)	0.0298(3)	-0.0030(2)	-0.00918(18)	-0.0035(2)
Bi2	0.0228(4)	0.0186(3)	0.0157(3)	0.00000	0.00000	-0.0012(3)
Bi3	0.0204(3)	0.0173(4)	0.0275(4)	-0.0038(3)	0.00000	0.00000
Bi4	0.0806(14)	0.0268(9)	0.0270(9)	0.00000	0.00000	0.00000
Sr1	0.0323(6)	0.0386(6)	0.0388(6)	0.00000	-0.0181(4)	0.00000
Bi1b	0.0323(6)	0.0386(6)	0.0388(6)	0.00000	-0.0181(4)	0.00000
Sr2	0.0259(12)	0.0147(11)	0.0195(11)	0.00000	0.00000	0.00000
V1	0.039(3)	0.00000	0.046(3)	0.00000	0.00000	0.00000
V2	0.060(4)	0.023(2)	0.012(2)	0.00000	0.00000	0.00000

Tableau AI.21. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (Å²) de Cd₁₀Bi₃₆V₈O₈₄

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.00594(3)	0.16092(3)	-0.33626(2)	0.0164(1)*
Bi2	1	-0.15994(3)	0.33908(3)	-0.17376(2)	0.0234(1)*
Bi3	1	0.15685(3)	-0.31824(3)	-0.16363(2)	0.0259(1)*
Bi4	1	0.32199(3)	-0.16275(3)	-0.00108(2)	0.0244(1)*
Bi5	1	0.16836(5)	0	0.15977(4)	0.0486(3)*
Cd1	0.726(4)	-0.36036(7)	0.5	-0.33759(5)	0.0259(3)*
Bi1b	0.274(4)	-0.36036(7)	0.5	-0.33759(5)	0.0259(3)*
Cd2	0.687(5)	0	-0.17332(9)	0	0.0470(4)*
Bi2b	0.313(5)	0	-0.17332(9)	0	0.0470(4)*
Cd3	0.751(7)	0.5	0	0.5	0.0422(6)*
Bi3b	0.249(7)	0.5	0	0.5	0.0422(6)*
O1	1	-0.0227(7)	0	-0.2765(5)	0.030(2)
O2	1	0.2545(7)	0	0.0268(5)	0.025(2)
O3	1	0.0214(7)	0	0.0933(6)	0.042(3)
O4	1	0.1776(5)	-0.1778(5)	-0.0773(4)	0.033(1)
O5	1	0.1375(6)	-0.1715(6)	-0.2453(4)	0.044(2)
O6	1	-0.0050(6)	-0.3266(7)	-0.0968(6)	0.075(3)
O7	1	-0.1315(6)	0.2094(6)	-0.2599(5)	0.060(2)
O8	1	0.2143(6)	-0.1987(6)	0.1005(5)	0.058(2)

V1a	1	0.1914(2)	0	0.4987(1)	0.0196(5)*
O9a	1	0.138(1)	0	0.5930(8)	0.102(4)
O10a	1	0.1531(8)	-0.1135(8)	0.4457(6)	0.126(3)
O11a	1	0.331(1)	0	0.4979(9)	0.132(5)
V1b	1	0.5149(2)	0	0.1616(1)	0.0196(5)*
O9b	0.5	0.445(1)	-0.122(1)	0.1584(1)	0.102(4)
O10ab	0.5	0.4862(8)	0.0825(9)	0.0821(6)	0.126(3)
O10bb	0.5	0.4865(8)	0.0741(9)	0.2454(6)	0.126(3)
O11b	0.5	0.653(1)	-0.018(1)	0.1610(1)	0.132(5)

Tableau AI.22. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Cd}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.01681(19)	0.01808(18)	0.0145(2)	-0.00052(12)	0.00039(13)	0.00322(16)
Bi2	0.0260(2)	0.01623(18)	0.0278(3)	0.00029(15)	0.00157(16)	0.00458(16)
Bi3	0.0280(2)	0.02203(19)	0.0277(3)	0.00213(15)	-0.00495(17)	-0.00193(16)
Bi4	0.01832(20)	0.01908(19)	0.0359(3)	0.00350(15)	-0.00008(16)	-0.00626(15)
Bi5	0.0207(3)	0.1009(6)	0.0243(4)	0.00000	-0.0071(3)	0.00000
Cd1	0.0248(5)	0.0281(5)	0.0248(6)	0.00000	-0.0077(3)	0.00000
Bi1b	0.0248(5)	0.0281(5)	0.0248(6)	0.00000	-0.0077(3)	0.00000
Cd2	0.0287(9)	0.0598(11)	0.0380(11)	0.00000	0.0028(6)	0.00000
Bi2b	0.0287(9)	0.0598(11)	0.0380(11)	0.00000	0.0028(6)	0.00000
Cd3	0.0431(7)	0.0707(8)	0.0273(7)	0.00000	0.0135(4)	0.00000
Bi3b	0.0431(7)	0.0707(8)	0.0273(7)	0.00000	0.0135(4)	0.00000
V1a	0.0211(8)	0.0190(9)	0.0188(9)	0.00000	0.0005(7)	0.00000
V1b	0.0209(8)	0.0190(9)	0.0190(9)	-0.0008(7)	-0.00003(3)	0.00000(5)

Tableau AI.23. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*/isotropiques (\AA^2) de $\text{Ca}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$.

Atome	Occ.	x	y	z	Ueq*/Uiso
Bi1	1	0.00648(3)	0.16008(3)	-0.336391(17)	0.01202(9)
Bi2	1	-0.15601(3)	0.33748(3)	-0.17179(2)	0.01840(11)
Bi3	1	0.15868(3)	-0.31960(4)	-0.16580(2)	0.01707(11)
Bi4	1	0.31942(3)	-0.16360(3)	-0.00151(2)	0.01988(11)
Bi5	1	0.16448(4)	0	0.15723(3)	0.0368(2)
Ca1	0.803(3)	-0.3541	0.5	-0.3364	0.0310(6)
Bi1b	0.197(3)	-0.35408(15)	0.5	-0.33636(10)	0.0310(6)
Ca2	0.601(4)	0.5	0	0.5	0.0360(7)
Bi2b	0.399(4)	0.5	0	0.5	0.0360(7)
Ca3	1	0	-0.1676(2)	0	0.0227(9)
O1	1	-0.0166(7)	0	-0.2749(5)	0.0197(19)
O2	1	0.2532(7)	0	0.0224(5)	0.023(2)
O3	1	0.1806(5)	-0.1786(5)	-0.0819(3)	0.0177(13)
O4	1	0.1403(6)	-0.1787(6)	-0.2478(4)	0.0310(17)
O5	1	0.0185(7)	0	0.0904(5)	0.0194(19)
O6	1	-0.0004(6)	-0.3325(7)	-0.0975(5)	0.049(2)
O7	1	-0.1297(7)	0.2032(7)	-0.2565(5)	0.055(2)
O8	1	0.2016(6)	-0.1965(6)	0.0961(4)	0.0334(17)
V1	1	0.51416(18)	0	0.15997(12)	0.0185(7)
O10	0.5	0.4406(14)	-0.1117(16)	0.1356(10)	0.058(5)
O11	0.5	0.492(2)	0	0.2641(18)	0.087(9)
O12	0.5	0.6539(15)	0.014(6)	0.1623(10)	0.123(9)
O13	0.5	0.470(2)	0.109(2)	0.2186(17)	0.127(9)
O14	0.5	0.504(4)	0	0.061(2)	0.175(19)
V2	1	0.31023(19)	-0.5	-0.00079(13)	0.0174(7)
O21	1	0.3462(11)	-0.6172(11)	-0.0543(8)	0.116(4)
O22	1	0.3621(13)	-0.5	0.0931(8)	0.085(4)
O23	1	0.1761(19)	-0.5	0.0117(12)	0.161(9)

Tableau AI.24. : Coefficients d'agitation thermique anisotropes (\AA^2) de $\text{Ca}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.01080(15)	0.01497(19)	0.01029(14)	0.00002(13)	0.00047(12)	0.00222(13)
Bi2	0.01902(19)	0.0153(2)	0.02084(19)	0.00040(14)	-0.00020(14)	0.00428(14)
Bi3	0.01671(19)	0.01430(19)	0.02021(18)	0.00181(13)	0.00012(14)	-0.00246(14)
Bi4	0.00993(16)	0.0144(2)	0.0353(2)	0.00287(13)	0.00090(15)	-0.00480(14)
Bi5	0.0134(3)	0.0789(6)	0.0181(3)	0	-0.0073(2)	0
Ca1	0.0269(10)	0.0345(12)	0.0315(10)	0	-0.0144(7)	0
Bi1b	0.0269(10)	0.0345(12)	0.0315(10)	0	-0.0144(7)	0
Ca2	0.0513(13)	0.0304(12)	0.0264(9)	0	0.0070(8)	0
Bi2b	0.0513(13)	0.0304(12)	0.0264(9)	0	0.0070(8)	0
Ca3	0.0306(16)	0.0222(17)	0.0153(12)	0	0.0140(11)	0
V1	0.0205(11)	0.0220(14)	0.0130(10)	0	0.0032(8)	0
V2	0.0181(11)	0.0126(12)	0.0217(11)	0	0.0006(9)	0

Chapitre II

PbBiXO₅ ($X=V, P, As$)

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux composés issus des diagrammes binaires $PbO-nBiXO_4$ ($X=V, P, As$). Le terme $n=1$, c'est-à-dire $PbBiVO_5$, $PbBiPO_5$ et $PbBiAsO_5$, a été signalé [Brixner 1974 ; Giraud 1999, 2001]. Les travaux reportés sur $PbBiVO_5$ à température ambiante sont divergents : la résolution structurale est incomplète et un désaccord subsiste sur le groupe d'espace [Wang 1985, Vannier 1992]. Un problème de macles s'est également posé et une transition de phase pour le composé vanadate est soulignée, mais mal comprise [Vannier 1992]. A l'ambiante $PbBiPO_5$ et $PbBiAsO_5$ sont annoncés isostructuraux à $PbBiVO_5$, respectivement dans les formes basse température et haute température [Giraud 1999, 2001]. Aucune résolution structurale les concernant n'a été présentée avec des résultats satisfaisants. Une étude thermique sur ces trois composés, vanadate, phosphate et arséniate, a par conséquent été reprise afin de vérifier la présence ou non de transitions de phase en fonction de la température. De nombreuses possibilités de substitutions du site vanadium et du phosphore dans $PbBiXO_5$ ($X=V, P$) ont également été analysées afin d'observer l'influence des substituants sur la température de transition des solutions solides.

II.1. $PbBiVO_5$

II.1.1. Historique

Le composé $PbBiVO_5$ a fait l'objet de plusieurs études. En 1974, l'existence du composé $PbBiVO_5$ issu du système binaire $PbO-BiVO_4$ a été signalée par Brixner. Il a obtenu un monocristal jaune par la technique de Czochralski. La méthode de précession appliquée à ce cristal a révélé une symétrie triclinique avec les paramètres de maille suivants :

$$a=5.6023(4)\text{\AA}, b=7.1082(5)\text{\AA}, c=7.2082(6)\text{\AA}, \\ \alpha=108.717(5)^\circ, \beta=111.788(5)^\circ, \gamma=95.207(5)^\circ (V=248.39(5)\text{\AA}^3).$$

Ce composé fond de façon congruente à 895°C . Deux groupes d'espace sont possibles : P1 ou P-1. Un test de génération de second harmonique (SHG), effectué afin de trancher entre ces deux possibilités, s'est avéré négatif. Brixner opte donc pour le groupe d'espace centrosymétrique P-1. A cette époque, aucune transition de phase n'a été annoncée.

En 1985, Wang s'est également intéressé à ce composé. Un monocristal a été étudié et la distribution acentrique des facteurs de structure normalisés leur fait choisir le groupe P1

non centrosymétrique. La structure est affinée jusqu'à $R=9.8\%$ en prenant des facteurs de température isotropes et 7.9% en introduisant de l'anisotropie sur les atomes lourds. La méthode de Pauling d'évaluation des forces de liaison en fonction de leurs longueurs leur permet de distinguer le bismuth du plomb. Les facteurs d'agitation thermique obtenus pour les atomes de vanadium et d'oxygène sont très faibles voire négatifs. D'autre part, en 1992, Vannier a remarqué que dans cette description les atomes lourds se correspondent deux à deux par un centre de symétrie situé à $0.23\ 0.46\ 0.43$. Le groupe d'espace serait ainsi finalement $P-1$. A cette époque, une analyse thermique différentielle de $PbBiVO_5$ n'a révélé aucun phénomène thermique. Néanmoins, une analyse calorimétrique différentielle (DSC) a mis en évidence un léger décrochement de la courbe. Vannier suppose une transition du second ordre. Les mesures de conductivité n'ont révélé aucun changement de l'énergie d'activation de la conduction électrique. Par contre, par mesures diélectriques effectuées à différentes fréquences, l'existence d'une transition de phase, caractérisée par un pic de constante diélectrique entre 600°C et 650°C , a été proposée. Une analyse par thermodiffraction sur film Guinier Lenné montre une transition nette vers 550°C . L'affinement des paramètres dans la maille triclinique en fonction de la température permet d'identifier à cette température une transition triclinique-monoclinique. Après affinement des paramètres de maille sur poudre, la maille de la phase haute température a été déterminée dans une maille monoclinique C de paramètres:

$$a=13.635(1)\text{\AA} \quad b=5.657(1)\text{\AA} \quad c=7.202(1)\text{\AA} \quad \beta=113.82(1)^\circ$$

D'autre part, de nombreux essais de cristallisation, à partir de différents mélanges, ont échoué, le problème étant d'isoler un monocristal de bonne qualité.

Nous avons repris l'étude thermique de $PbBiVO_5$ afin de corroborer l'existence d'une transition de phase et ensuite d'élucider la transformation structurale.

II.1.2. Comportement thermique

II.1.2.a. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet de caractériser les transformations affectant l'échantillon lorsque celles-ci s'accompagnent d'un effet thermique. Le principe consiste à chauffer ou à refroidir simultanément le composé étudié et l'alumine calcinée, composé pris comme référence et qui ne subit aucune transformation dans le domaine de température

étudié. La variation relative de température est enregistrée et chaque transformation est signalée par un pic soit endothermique, soit exothermique.

La figure II.1. présente entre l'ambiante et 900°C la courbe de l'analyse thermique différentielle effectuée sur analyseur SETARAM TG/DT 92 à une vitesse de 5°C/min. La fusion est accompagnée d'un pic intense endothermique vers 890°C et la solidification est décelée à 850°C. Aucune transition de phase n'est observée par cette technique.

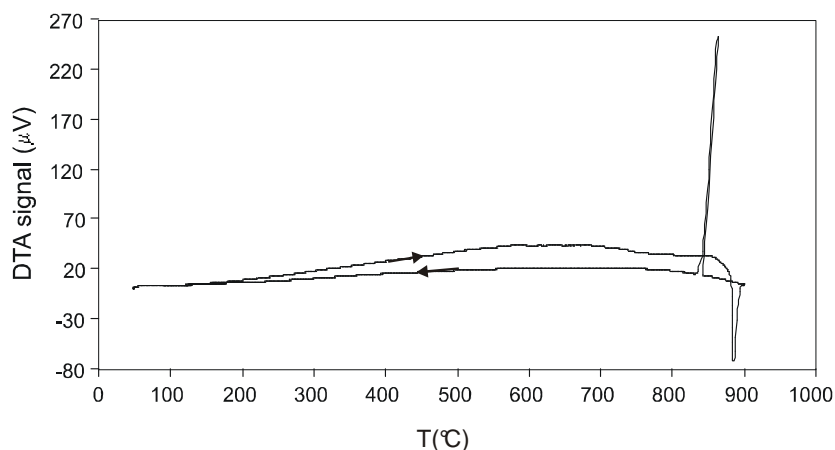


Figure II.1. : Analyse thermique différentielle de $PbBiVO_5$

II.1.2.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses par DSC sont effectuées à l'aide d'un appareillage Setaram DSC141. La DSC est une technique qui permet d'observer les changements de flux de chaleur (mW) d'un matériau en fonction de la température au cours d'un cycle thermique contrôlé. La courbe de DSC de $PbBiVO_5$, *fig.II.2*, réalisée à 10°C/min jusqu'à 550°C, montre un endotherme très étalé paraissant s'amorcer vers 180°C et se terminant brusquement à 430°C après un maximum à 420°C. Un tracé de ce type traduit vraisemblablement la présence d'une transition du matériau. Bien qu'elle ne soit pas caractérisée nettement au refroidissement, le cliché de diffraction X du résidu final indique qu'elle serait parfaitement réversible.

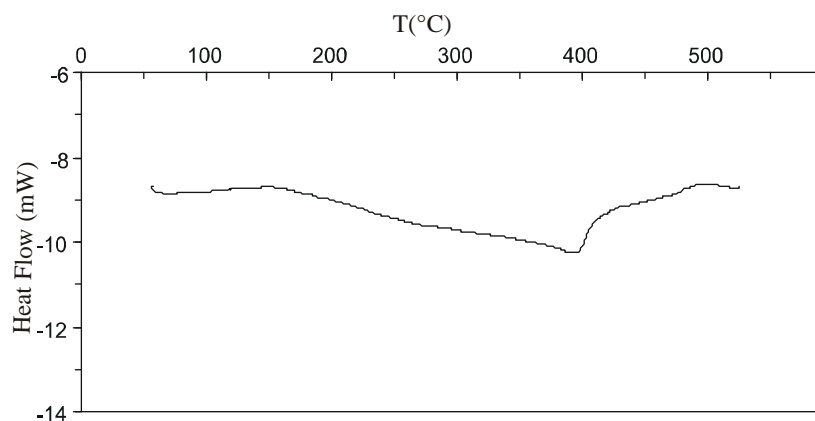


Figure II.2. : Analyse calorimétrique différentielle (DSC) de PbBiVO_5

II.1.2.c. Diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température

Un thermodiffractogramme, réalisé de 20°C à 800°C sur diffractomètre Bruker D8 indique clairement une transition de phase vers 450°C et confirme le résultat trouvé par DSC.

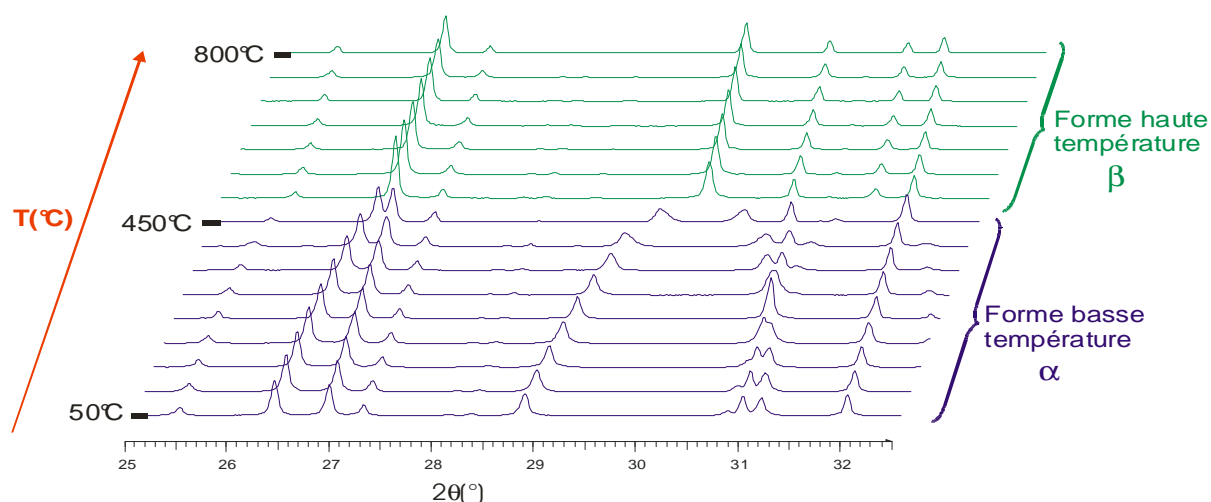


Figure II.3. : Thermodiffractogramme de PbBiVO_5

L'évolution en fonction de la température des paramètres de maille affinés dans la maille triclinique à partir des diffractogrammes, saisis tous les 50°C de 10° à 100° en 2θ , est représentée sur la figure II.4. Les paramètres de maille évoluent linéairement jusqu'à 450°C puis brusquement on observe une cassure ; au delà de 450°C, l'angle γ se modifie brusquement pour se retrouver égal à 90°.

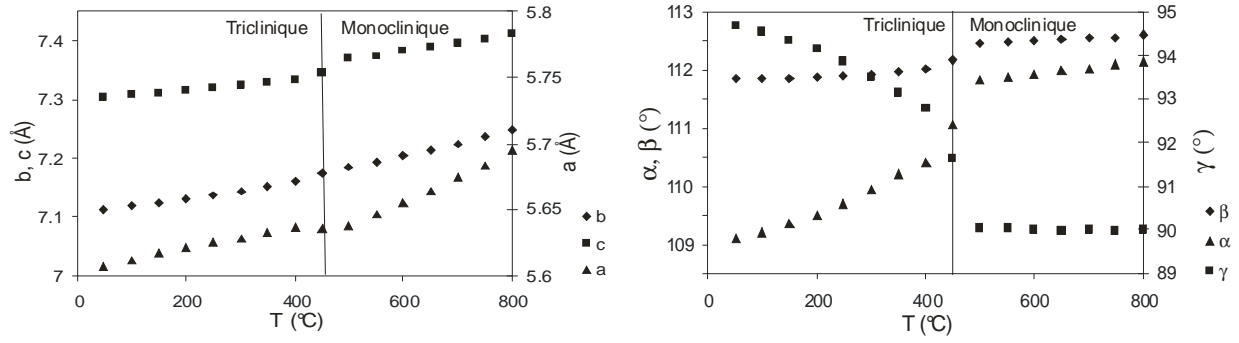


Figure II.4 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour $PbBiVO_5$.

Une transition triclinique monoclinique est clairement identifiée à 450°C. Les matrices de transformation entre les formes basse et haute température sont les suivantes et le schéma, *fig.II.5.*, permet de visualiser la correspondance entre les deux mailles :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\alpha}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\beta}$$

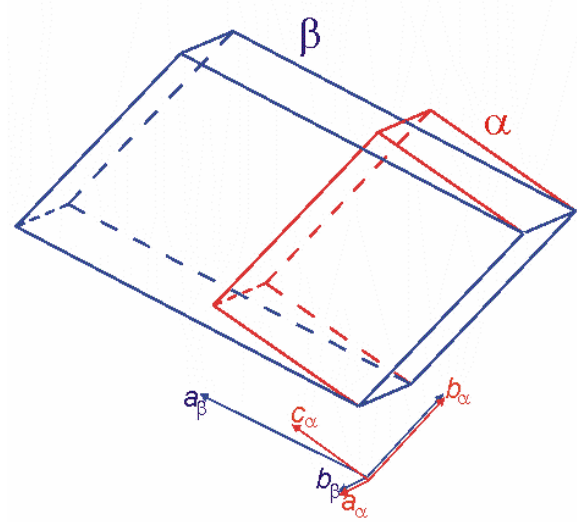


Figure II.5 : Mailles triclinique et monoclinique de $PbBiVO_5$

Par la suite, la forme basse température, triclinique, sera baptisée α , tandis que la forme haute température, monoclinique, sera appelée β .

II.1.2.d. Dilatométrie

La transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ est confirmée par dilatométrie vers 450°C, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, comme le montrent les enregistrements obtenus, *fig.II.6.*, (dilatometre Linseis L75, cycle thermique ($5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) entre 20°C et 750°C sur un échantillon cylindrique (diamètre $D=4.85$ mm ; épaisseur $L=1,91$ mm)) fritté pendant 48 heures à 850°C. La dilatométrie mesure la variation de la longueur du matériau en fonction de la température ; l'échantillon disposé dans un four est rattaché à un capteur de déplacement.

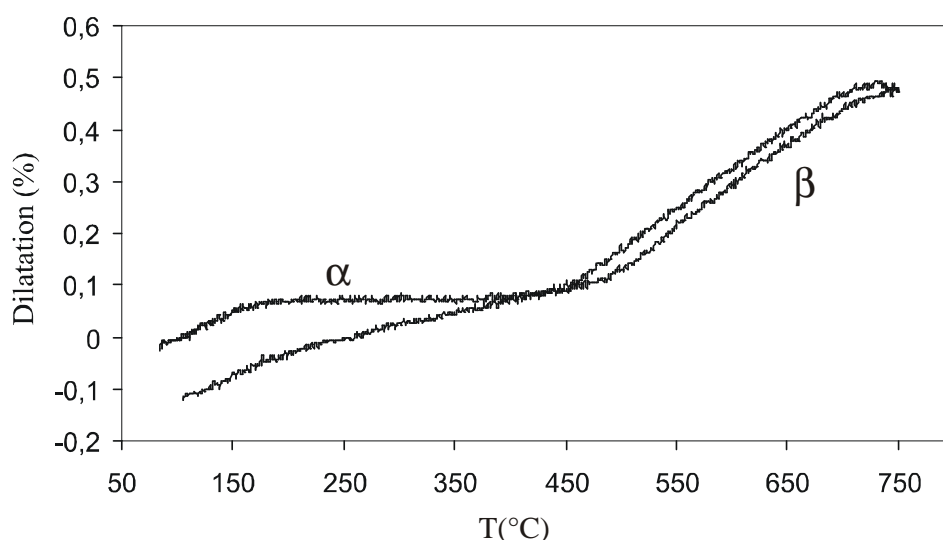


Figure II.6. : Dilatométrie d'une pastille frittée de composition PbBiVO_5

Afin d'expliquer l'existence de ce dimorphisme, avec transition réversible entre les deux formes, une étude structurale a été conduite à l'ambiante et à haute température pour caractériser ces deux phases.

II.1.3. Résolution structurale de la forme α

II.1.3.a. Synthèse de monocristaux

Différents mélanges, au voisinage de la stoechiométrie, ont été synthétisés : ils conduisent systématiquement à des cristaux maclés. A partir d'un mélange de composition : 51.9% PbO , 22.2% Bi_2O_3 , 25.9% V_2O_5 fondu à 900°C et refroidi lentement à 1°C/heure jusque 840°C, température à laquelle le four a été déconnecté, un cristal a été isolé. Bien que maclé, ce cristal a été étudié en détail d'un point de vue structural.

II.1.3.b. Définition d'une macle

A l'échelle du monocristal, il apparaît approximativement que 10% des échantillons testés sont maclés. Il est nécessaire de caractériser ces macles qui s'avèrent, dans la majorité des cas, un obstacle majeur à la résolution structurale.

Une macle est une association mutuelle régulière de cristaux d'une même espèce cristalline, association obtenue suivant une loi caractéristique de la macle [Kern 1961].

Pour caractériser une macle, *fig.II.7.*, deux données sont indispensables :

- * l'opérateur de symétrie qui permet de transformer un individu de la macle en un nouvel individu de la macle.
- * le taux de la macle c'est-à-dire le volume relatif de chaque individu **n** contribuant aux intensités diffractées

$$\%n = \frac{V_n}{\sum_i V_i}$$

La loi de macle peut être décrite par une matrice de transformation reliant les réseaux réciproques des différents individus. Il sera noté qu'un élément de symétrie (axe ou plan) appartenant à un cristal ne peut être un élément de macle car il ne générerait qu'un second individu en coïncidence avec le premier. L'élément de macle s'ajoute aux éléments de symétrie des individus et ainsi la macle engendre un édifice de plus haute symétrie par rapport à celle des composants pris individuellement.

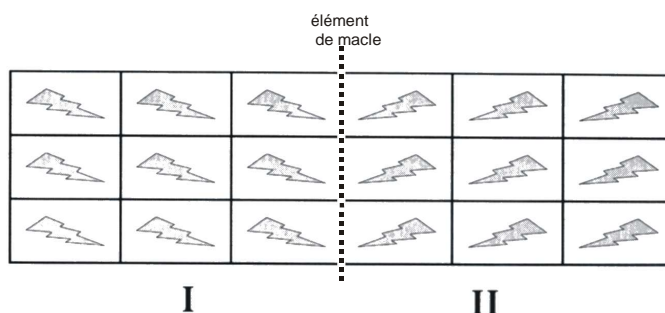


Figure II.7. : Représentation d'une macle reliant les individus I et II.

II.1.3.c. Caractérisation structurale de α - $PbBiVO_5$.

L'enregistrement des données a été réalisé sur un diffractomètre Bruker X8 CCD 4K. Cet appareil utilise la radiation $K\alpha$ issue d'une anticathode de molybdène ($\lambda=0.71073\text{\AA}$). Les conditions de collecte des intensités et les paramètres d'affinement sont résumées en *annexe II*. Les intensités des réflexions ont été extraites à l'aide du logiciel Saint 7.12 et le programme SADABS 2004/1 (Siemens Area Detector ABSorption correction [Sheldrick 2002]) a permis de réaliser la correction d'absorption basée sur la redondance [Blessing 1995]. Les intensités diffractées sont intégrées en tenant compte d'une macle et l'affinement structural est conduit en considérant les réflexions appartenant au domaine *I*, au domaine *II* et à la superposition des deux domaines. Le taux de macle s'affine à la valeur 90.9% pour le domaine *I* et de 9.1% pour le domaine *II*. Dans le cas présent, l'élément de macle est un axe

de rotation de 180° autour de a . De cet élément de macles, on en déduit la matrice reliant les deux domaines :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.214 & -1 & 0 \\ -0.969 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$

La structure a été déterminée dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 et les paramètres de maille :

$$a=5.6088(3), b=7.1109(3), c=7.2978(3), \alpha=108.957(2)^\circ, \beta=111.889(2)^\circ, \gamma=94.833(2)^\circ$$

Toutefois, un essai d'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace non centrosymétrique P1 et les valeurs de R sont comparables avec un nombre de paramètres plus conséquent. Le groupe d'espace retenu est finalement P-1.

Les atomes lourds Pb, Bi et V ont été localisés par méthodes directes en utilisant le logiciel SIR97 [Altomare 1994] et les positions des atomes d'oxygène obtenues par les calculs de Fourier Différence. D'après la littérature [Wang 1985] et les composés déjà connus type $MBiXO_5$ ($M=Ni, Co, Cd, Mn, Mg$; $X=V, P$) [Ketatni 1999, Radosavljevic 2000, Xun 2002, BenMokhtar 2004], les positions des atomes de plomb et bismuth ont pu être attribuées. Le programme JANA2000 [Petricek 2002] a permis l'affinement structural par moindres carrés. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été utilisés pour tous les atomes dans les derniers cycles d'affinement conduisant à des facteurs de fiabilité corrects ($R_{obs}=0.0894$ et $wR_{obs}=0.0646$), présentés dans l'**annexe II**.

Le bismuth (III) et le plomb (II) présentent un doublet non liant. Comme déjà indiqué, cette paire d'électrons peut se révéler comme un facteur favorable à l'apparition d'une polarisation dans la structure mais également un élément propice à une migration ionique au sein du matériau. Il est donc intéressant de s'y intéresser et de tenter de la localiser.

Le phénomène de paire libre se rencontre dans les solides cristallins contenant des cations lourds du bloc p à configuration électronique externe $ns^2 np^0$ tels que Sn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Les répulsions électrostatiques importantes créées par l'environnement anionique sur l'orbitale s^2 , volumineuse et très déformable, ne permettent pas la formation de polyèdres réguliers : la stabilisation de l'édifice structural s'obtient par l'hybridation plus ou moins importante de l'orbitale ns avec les cases quantiques np vacantes. On distingue alors la paire libre ou non liante qui occupe approximativement un volume identique à celui d'un anion F^- ou O^{2-} . Elle se situe près du centre du polyèdre anionique, le noyau du cation et les orbitales internes sont alors excentrés. La position de la paire libre est difficilement repérable par

diffraction à cause de sa faible densité électronique comparée à celle de l'atome lourd. C'est pourquoi, dans notre cas, la position des paires d'électrons libres $6s^2$ des atomes de bismuth et de plomb a été calculée par le biais du programme HYBRIDE développée par Morin [1998]. Verbaere [1978] ont proposé une méthode de localisation de la paire libre du cation porteur basée sur l'équilibre des interactions électrostatiques dans le milieu cristallin. En présumant que la forte polarisabilité d'un cation à configuration $ns^2 np^0$ résulte essentiellement de la présence de la paire libre, on peut assimiler son moment dipolaire à la polarisation induite notée P par le champ cristallin auquel il est soumis :

$$P = -2d = \alpha E$$

où -2 est la charge de la paire libre, d est la distance noyau du cation/paire libre, α la polarisabilité de l'atome considéré et E le champ électrostatique local calculé par la méthode d'Ewald [1921]. Selon Shannon [1993], la polarisabilité du plomb et du bismuth sont respectivement 6.58 et 6.12 \AA^3 . La formule empirique de Pauling [1939] a permis de calculer les charges des cations et des anions d'après les électronégativités proposées par Allred et Rochow [1958] donnant ainsi les charges suivantes $+1.23$, $+1.73$, $+3.25$, -1.24 respectivement pour Pb, Bi, V et O. Le tableau II.1. présente la position des paires libres et leur distance au noyau. L'environnement oxygéné du plomb et du bismuth est représenté sur la figure II.8.

Tableau II.1. : Positions des paires libres et distances au noyau (\AA) de $PbBiVO_5$ à 20°C .

Atome	x	y	z	$d_{\text{noyau-L}} (\text{\AA})$
Pb1	0.203	0.134	0.872	0.437
Bi1	0.576	0.348	0.565	0.551

Un polyèdre pseudo cubique se forme autour de Pb1 dont une première base O2O3O4O2 est un carré peu déformé. Les 4 oxygènes O1, O5, O4 et O3 constituent la face opposée, pseudo rectangulaire donc beaucoup plus déformée. Ces derniers appartiennent à trois différents tétraèdres $V(1)O_4$: O4 et O3 dépendent d'un même VO_4 , O1 est lié par un tétraèdre identique à l'oxygène O4 de la base, et O5 appartient au troisième tétraèdre. Dans cette configuration, la paire libre est dirigée vers la base pseudorectangulaire, plus particulièrement vers les atomes O4 et O3 comme dessinée sur la figure II.8. Le second polyèdre autour de Bi1 peut se décrire comme à un octaèdre déformé construit sur une base carrée distordue O1O2O3O4, les deux autres oxygènes O2 et O5 occupent les sommets. Or, O5 est complètement écarté du 6^{ième} sommet du pseudo octaèdre pour permettre le positionnement de la paire libre du bismuth.

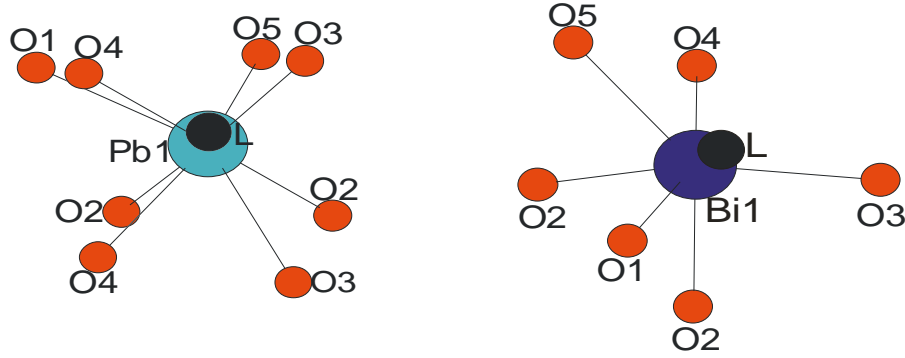


Figure II.8.: Environnement oxygéné du plomb et du bismuth dans α - $PbBiVO_5$.

Dans cette structure, *fig.II.9.*, les oxygènes O2 sont au centre de tétraèdres cationiques définis par les atomes de plomb et de bismuth. Ces tétraèdres $O(Bi_2Pb_2)$ développent des chaînes infinies le long de l'axe a par mise en commun d'arêtes Pb-Bi. Ces rubans infinis sont entourés par six tétraèdres VO_4 orientés différemment.

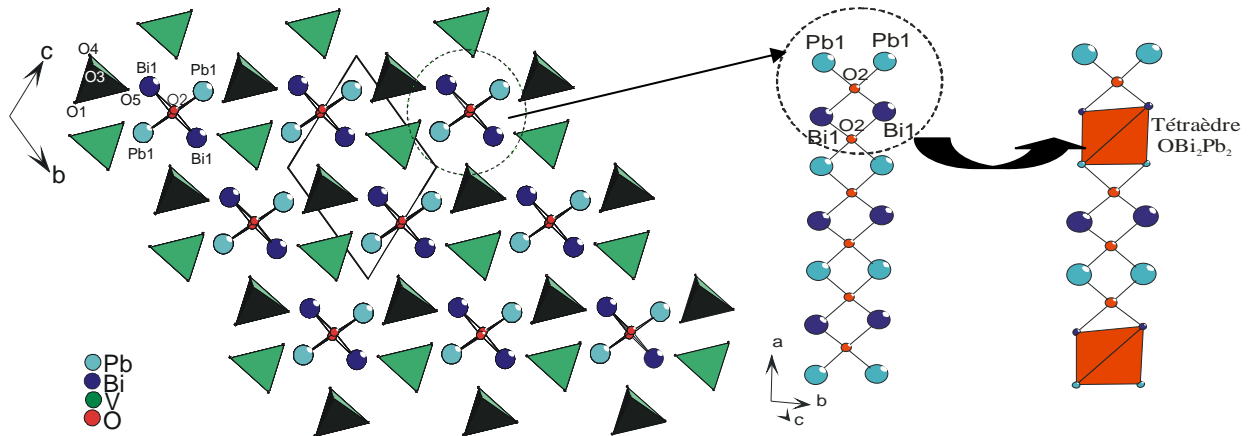


Figure II.9. : Structure de α - $PbBiVO_5$ dans le plan (b, c) et vue des chaînes le long de l'axe a

Nous avons fini par déterminer la structure de la forme α et il nous reste donc à comprendre la structure β à haute température pour interpréter l'évolution structurale.

II.1.4. Résolution structurale de la forme β

II.1.4.a. Détermination structurale

Un cristal en forme d'aiguille a été étudié en fonction de la température sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100 avec pour espoir l'observation d'un démaclage au passage de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Les mesures des intensités diffractées à

haute température ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de chauffage par soufflage d'air chaud. Le cristal est fixé dans un capillaire de quartz. Les données de diffraction ont été enregistrées à 530°C. Jaune à température ambiante, le cristal est devenu orange à haute température. La maille trouvée correspond à une maille monoclinique C de paramètres :

$$a = 13.618(1) \text{ \AA}, b = 5.635(1) \text{ \AA}, c = 7.184(1) \text{ \AA}, \beta = 113.76(1)^\circ$$

Malgré de nombreux cycles montée / descente de température au voisinage de la transition et après avoir maintenu le cristal à 450°C pendant deux heures, le cristal reste maclé et la résolution structurale entreprise par Vannier en 1992 est demeurée inachevée. C'est pourquoi, nous avons retraité les données de diffraction à l'aide du programme JANA2000 pour tenter de comprendre cette transition de phase. Les résultats de l'affinement structural, coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont regroupés dans l'**annexe II**.

II.1.4.b. Description structurale

En 1992, Vannier a constaté la subsistance du maillage du cristal à 530°C. N'ayant pas réussi à identifier l'élément de macle pour en tenir compte dans un affinement structural, la structure n'a pu aboutir. Nous avons récupéré les données collectées et nous avons introduit la matrice de macle suivante, correspondant à une rotation de 180° autour de l'axe a :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1.527 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$

L'affinement nous a indiqué la présence de deux individus dont l'un est majoritaire à 77%. Les réflexions de la strate (h 0 l), *fig.II.10.a.*, nous ont indiqué la superposition de deux domaines suivant la direction surlignée. Ce chevauchement est visible nettement sur la représentation successive des strates hk3 et hk4, *fig.II.10.b, c*, c'est-à-dire que les réflexions coïncident tous les 4n.

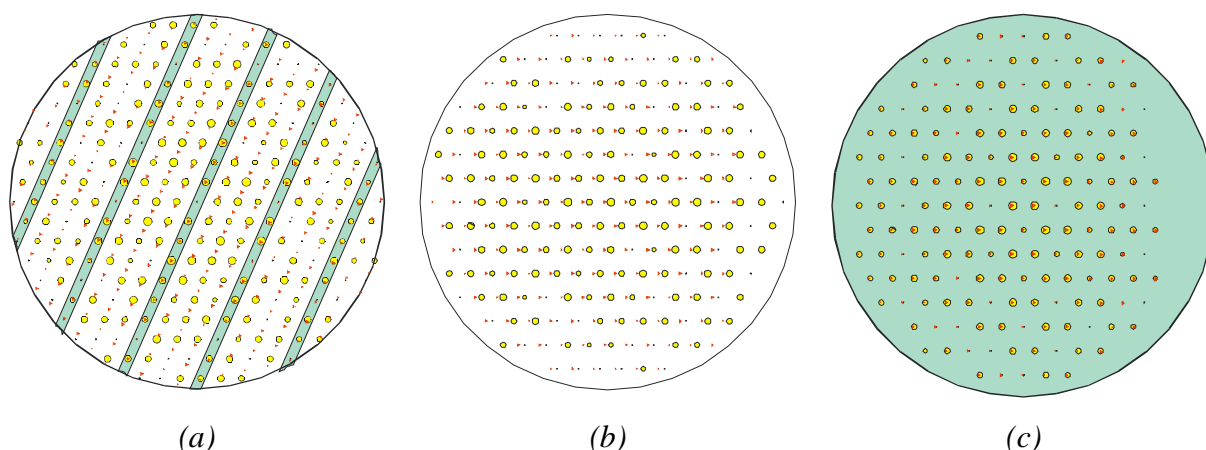


Figure II.10. : Représentations des strates $h0l$ (a), $hk3$ (b), $hk4$ (c) du réseau réciproque

Comme pour la phase α , la structure peut se représenter par des chaînes OBi_2Pb_2 se prolongeant le long de l'axe b . En effet, les oxygènes O4 se placent dans des interstices pour former des monomères et par mise en commun d'arêtes Pb-Bi, ils décrivent des rubans infinis suivant l'axe d'élongation b . Les six tétraèdres VO_4 entourant ces rubans sont orientés identiquement, *fig.II.11*.

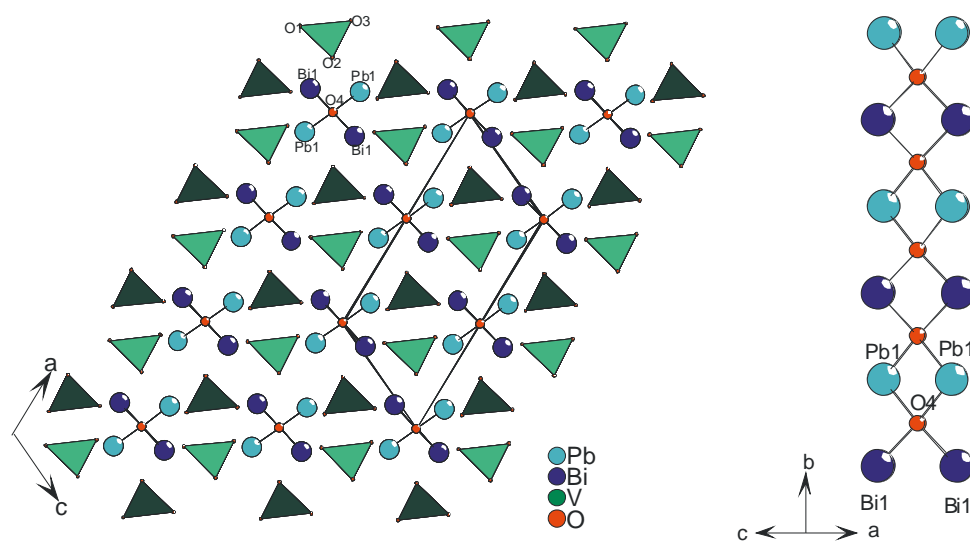


Figure II.11. : Projection (010) de la structure de β - $PbBiVO_5$ à 530°C et vue d'une chaîne le long de l'axe b

Pour décrire cette structure, nous nous sommes également intéressés à l'environnement cationique plomb et bismuth, *fig.II.12*. Le polyèdre de coordination 7 autour de Pb1 possède une base pseudo carrée formée par les oxygènes O2O4O2O4. Les trois autres oxygènes appartiennent à trois tétraèdres distincts : ceux-ci forment la deuxième face opposée à la pseudo carrée avec la paire libre L qui se prolonge dans le sommet manquant. Le

polyèdre entourant Bi1 est pseudo cubique : constitué d'une 1^{ère} base carrée légèrement déformée O2O4O4O2, les autres oxygènes 2O1 et O3 appartenant à trois tétraèdres VO_4 différents, constituent l'amorce de la deuxième base carrée, la paire libre étant orientée également vers le sommet vacant. Les positions des paires libres et distances au noyau (Å) sont reportées dans le *tableau II.2*.

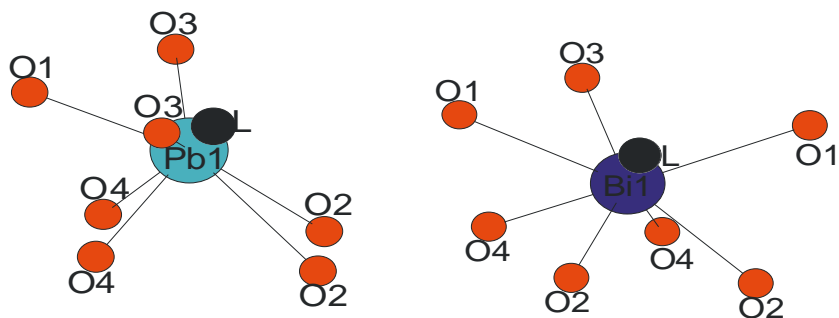


Figure II.12. : Environnement oxygéné du plomb et du bismuth dans β - $PbBiVO_5$.

Tableau II.2. : Positions des paires libres et distances au noyau (Å) de β - $PbBiVO_5$.

Atome	x	y	z	$d_{\text{noyau-L}} (\text{\AA})$
Pb1	0.194	4.10^{-7}	0.144	0.519
Bi1	5.10^{-2}	0.499	0.356	0.611

La construction de β - $PbBiVO_5$ s'inspire des structures de Pb_2XO_5 ($X= S, Cr, Mo$) résolues sur poudre par diffraction des rayons X et neutronique à 5K [Mentzen 1984, NiNihtianova 1995] et cristallisant dans une maille similaire en C2/m. La structure de Pb_2SO_5 est décrite par des chaînes infinies de tétraèdres (OPb_4) parallèles à l'axe b , lesquelles sont reliées entre elles par des tétraèdres (SO_4) à l'aide des ponts Pb-O-S [Bosselet 1985]. Wang [1985] proposent une comparaison entre Pb_2SO_5 et la configuration α - $PbBiVO_5$. Ils suggèrent que les atomes lourds des deux composés correspondent après décalage à l'origine de $x=-0.27$, $y=-0.04$, $z=-0.60$. L'orientation des tétraèdres XO_4 et VO_4 est identique dans les structures de Pb_2XO_5 ($X=S, Cr, Mo$) et β - $PbBiVO_5$.

II.1.5. Evolution structurale $\alpha \rightarrow \beta$.

La comparaison des représentations structurales des formes α et β - $PbBiVO_5$ est indiquée sur la figure II.13. Elle fait apparaître une évolution lors de la transition de phase, qui concerne :

>> d'une part, les chaînes $(OBi_2Pb_2)_\infty$ infinies : dans la forme α , une alternance de liaison O2-Bi et O2-Pb de longueurs différentes génère une ondulation de la chaîne de tétraèdres OBi_2Pb_2 orientée dans la direction de l'axe cristallographique $a_1 \approx 5.6 \text{ \AA}$. Dans la forme β , cette ondulation disparaît et la chaîne est construite à partir de tétraèdres OBi_2Pb_2 impliquant les distances O-Bi ainsi que O-Pb parfaitement identiques et reliés par des arêtes communes alternativement Pb-Pb et Bi-Bi, ce qui confère à la chaîne une organisation rigoureusement linéaire parallèle à la direction de l'axe cristallographique $b_m \approx 5.6 \text{ \AA}$.

>> d'autre part, les six tétraèdres VO_4 entourant les rubans OBi_2Pb_2 s'arrangent de manière ordonnée dans β - $PbBiVO_5$. Si on compare cette structure à celle de la phase α , on remarque que la moitié des tétraèdres VO_4 conservent leur arrangement et la seconde moitié des VO_4 subissent une légère rotation symbolisée par des flèches.

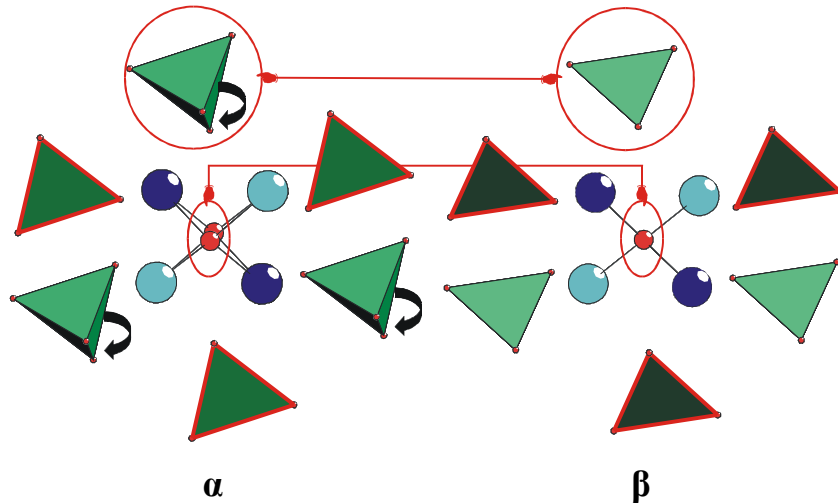


Figure II.13. : Mise en ordre des chaînes $(OBi_2Pb_2)_\infty$ dans la forme β et basculement des tétraèdres VO_4 au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha$.

On notera également que l'élément de macle (rotation de 180° autour de l'axe a) dans la forme α - $PbBiVO_5$ est retrouvé comme élément de symétrie (miroir m) dans la phase β . En effet, au passage de la transition la matrice de macle peut s'écrire :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.214 & -1 & 0 \\ -0.969 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I \xrightarrow{530^\circ C} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$

Le comportement de $PbBiVO_5$ subissant une transition $\alpha \rightarrow \beta$ vers $450^\circ C$, pouvant logiquement être attendu pour ses homologues $PbBiPO_5$ et $PbBiAsO_5$, nous nous sommes intéressés à ces derniers et avons entrepris l'étude de leur comportement en fonction de la température.

II.2. $PbBiPO_5$

Le composé $PbBiPO_5$ a été exploré par Giraud [1999] lors de sa thèse. L'analyse thermique différentielle, *fig.II.14.*, révèle la fusion vers $930^\circ C$ tandis qu'au refroidissement, deux pics sont observés à $880^\circ C$ et $865^\circ C$ qui sont imputables aux pics de recristallisation. La fusion semble non congruente avec obtention d'un mélange contenant notamment $PbBiPO_5$ après retour à température ambiante. A cette époque, aucune transition de phase n'est révélée.

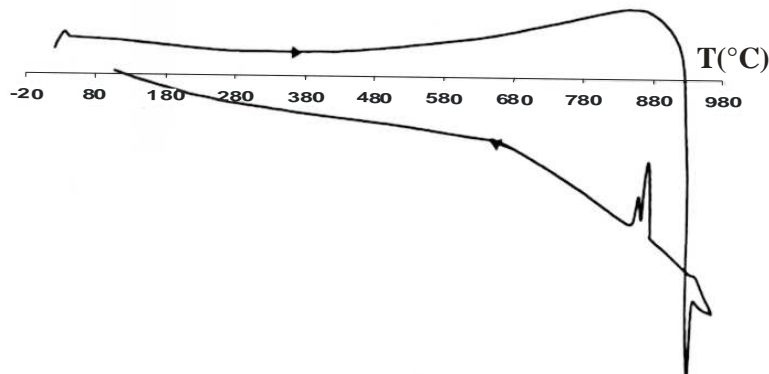


Figure II.14. : Analyse thermique différentielle (ATD) de $PbBiPO_5$.

Le composé $PbBiPO_5$ a été annoncé isotype à $PbBiVO_5$, une transition de phase est normalement attendue à haute température. Cherchant à vérifier la présence d'une transition, une étude par diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température a été réalisée entre $20^\circ C$ et $850^\circ C$ en 40 heures, juste avant la fusion. On a constaté une transition nette vers $725^\circ C$, *fig.II.15.*

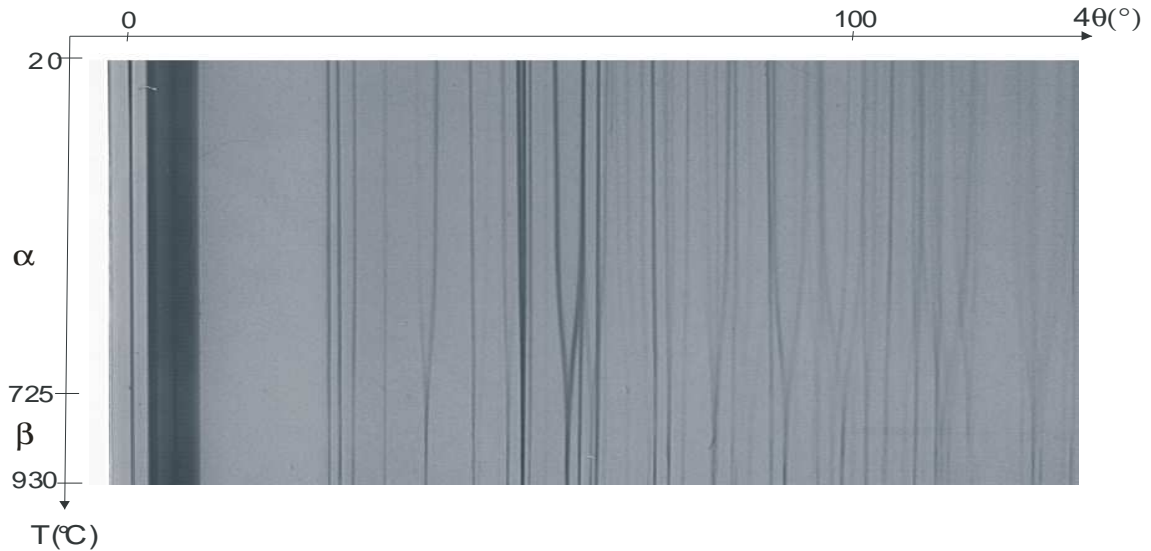


Figure II.15. : Thermodiffractogramme Guinier Lenné de $PbBiPO_5$ montrant la transition $\alpha \rightarrow \beta$ à 725°C .

Compte tenu des similitudes observées entre $PbBiVO_5$ et $PbBiPO_5$, les réflexions sur film Guinier Lenné de $PbBiPO_5$ à 20°C ont été indexées à l'aide de la maille triclinique de α - $PbBiVO_5$ [Vannier 1992]. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température indique très clairement la transition vers 725°C par un changement brusque de l'angle γ à 90° , *fig.II.16*. Les phases β de $PbBiVO_5$ et $PbBiPO_5$ sont isotypes et les paramètres de maille à partir de 745°C sont donc affinés dans la maille monoclinique C :

$$a=13.428(7)\text{\AA}, b=5.619(3), c=6.984(5)\text{\AA}, \beta=115.41(3)^\circ$$

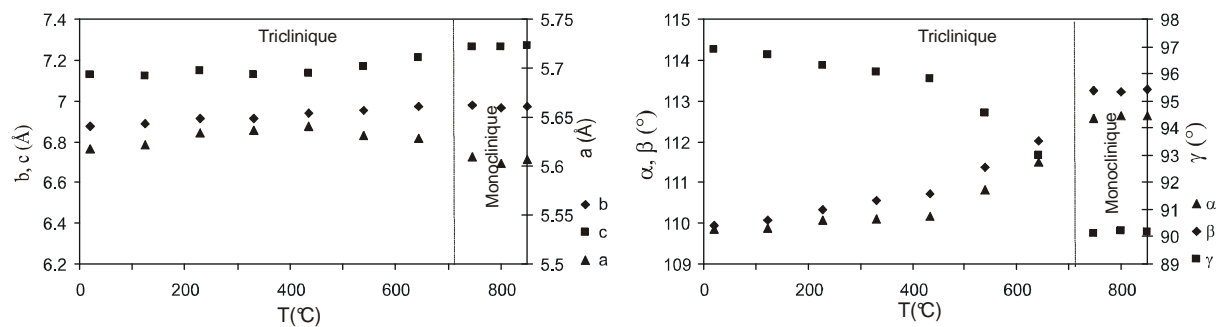


Figure II.16. : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température [Giraud 1999, 2001]

Giraud [1999] n'a trouvé aucun cristal de bonne qualité et n'a pu obtenir un affinement structural correct sur poudre à partir des données de la structure de $PbBiVO_5$. Nous avons donc effectué des essais de cristallisation dans l'espoir d'obtenir des cristaux de bonne qualité. La poudre, portée à 1000°C , a été refroidie à 1°C/h jusque 850°C et maintenue à cette température. Les cristaux ainsi formés, ont été ensuite trempés à l'air. Dans le creuset en or et après vérification, plusieurs types de cristaux de composition $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ [Moore

1982], $Pb_3Bi(PO_4)_3$ [Durif 1957, Von Engel 1972] et $PbBiPO_5$ issus du diagramme ternaire $PbO-Bi_2O_3-P_2O_5$ ont été obtenus. Le cristal trouvé pour la composition $PbBiPO_5$ n'était pas de qualité suffisante et la structure n'a pu aboutir. C'est pourquoi, un diagramme de diffraction X sur poudre a été enregistré de 5 à 100° en 2θ , par pas de 0.02° sur le diffractomètre Bruker D8 Advance utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre avec un détecteur à dispersion d'énergie de type solX. L'affinement de la structure sur poudre, par la méthode de Rietveld [1967, 1969] à l'aide du programme JANA2000 en partant des données cristallines de $PbBiVO_5$, a été effectué. Dans un premier temps, un affinement de profil total permet de fixer l'allure générale du diffractogramme (largeur à mi-hauteur, bruit de fond, paramètres de maille, groupe d'espace,...). Dans un second temps, les paramètres atomiques sont affinés. Les facteurs d'agitation thermique ont été bloqués à des valeurs uniques pour les atomes d'oxygène et de phosphore et sont affinés isotropiquement pour les atomes de plomb et de bismuth. Les facteurs d'accord obtenus en fin d'affinement Rietveld, *fig.II.17*, sont :

$$R_p=11.02\%, R_{wp}=13.12\%, R_{exp}=3.31\%, R_w(obs)=6.92\%$$

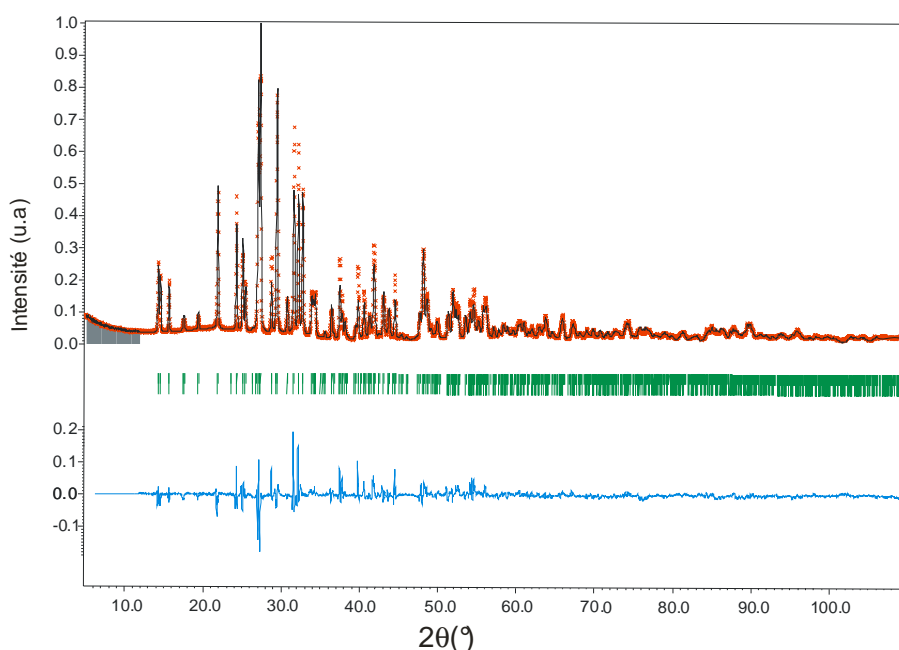


Figure II.17. : Diffractogramme de $PbBiPO_5$; rouge expérimental, noir calculé, bleu différence.

$PbBiPO_5$ présente un comportement analogue à celui de $PbBiVO_5$. La transition de phase de même type $\alpha \rightarrow \beta$ survient à température plus élevée ($725^\circ C$) pour le composé à base de phosphore ($Z=31$), contre $450^\circ C$ pour celui à base de vanadium ($Z=51$). Dans l'hypothèse où cette transition existerait pour le composé homologue à l'arsenic ($Z=75$), et si elle dépend

de Z, elle devrait être attendue à température plus basse que pour les deux autres cas. Cet espoir à lui seul justifie l'étude qui a été réalisée sur $PbBiAsO_5$.

II.3. $PbBiAsO_5$

II.3.1. Comportement thermique

Giraud [2001] s'est intéressée au composé $PbBiAsO_5$ à température ambiante et a indexé le diffractogramme avec les paramètres de maille de la phase β - $PbBiXO_5$ ($X=V, P$). Cette phase $PbBiAsO_5$ à température ambiante est par conséquent isostructurale de la variété haute température β . Une ATD, une DSC et une thermodiffraction sur film ont été réalisées et aucune de ces techniques expérimentales n'indique une transition de phase à haute température.

Nous avons étudié $PbBiAsO_5$ entre 100K et l'ambiante. Une analyse calorimétrique et une analyse de thermodiffraction ont été réalisées entre ces températures respectivement sur l'appareil DSC 141 Setaram et le diffractomètre Panalytical XpertPro et une chambre TTK450 ; aucun événement sur la courbe DSC, ni modification des raies de diffraction X n'indique une transition $\beta \rightarrow \alpha$ à basse température. $PbBiAsO_5$ est donc dans la forme β et peut être caractérisé structuralement à température ambiante.

II.3.2. Résolution structurale de β - $PbBiAsO_5$ à température ambiante

La poudre a été placée dans un tube en or, maintenue à 1000°C pendant une heure et refroidie lentement à 1°C/h jusque 850°C, enfin le four est déconnecté. Des cristaux de formes diverses sont ainsi obtenus. Un monocristal a été sélectionné et les intensités de diffraction collectées à l'aide du diffractomètre Bruker X8 CCD 4K. Les résultats de l'affinement sont résumés dans l'**annexe II**.

Le cristal étudié n'est pas de très bonne qualité. En effet, bien que non maclé, il est composé de plusieurs individus, mais contrairement à une macle il n'y a pas de relation de symétrie entre ces individus. On ne peut donc pas en tenir compte lors de l'affinement structural, ce qui explique les valeurs de R un peu élevées ($R=0.0876$) ainsi que les résidus

trop forts. Toutefois, l'affinement est suffisamment abouti pour montrer que la structure se construit de façon identique à la variété β - $PbBiVO_5$, *fig.II.18*.

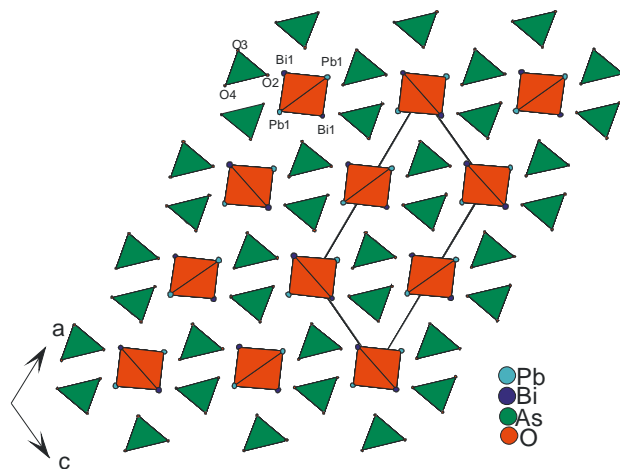


Figure II.18. : Projection (010) de la structure β - $PbBiAsO_5$

Les charges des cations et anions sont respectivement +1.23, +1.73, +1.72, -0.93 pour Pb, Bi, As et O d'après les électronégativités proposées par Allred et Rochow [1958]. Par conséquent, les positions des paires libres par rapport au noyau ont pu être déterminées pour le plomb et le bismuth. Elles sont répertoriées dans le tableau II.3. et représentées sur la figure II.19. Les environnements polyédriques autour de Pb1 et Bi1 se construisent de manière similaire à ceux de β - $PbBiVO_5$, c'est-à-dire comme des cubes déformés où la paire libre L se place dans le sommet vacant.

Tableau II.3. : Position des paires libres et distance au noyau (Å) dans β - $PbBiAsO_5$

Atome	x	y	z	$d_{\text{noyau-L}} (\text{\AA})$
Pb1	0.325	3.10^{-7}	0.865	0.272
Bi1	0.029	6.10^{-7}	0.322	0.343

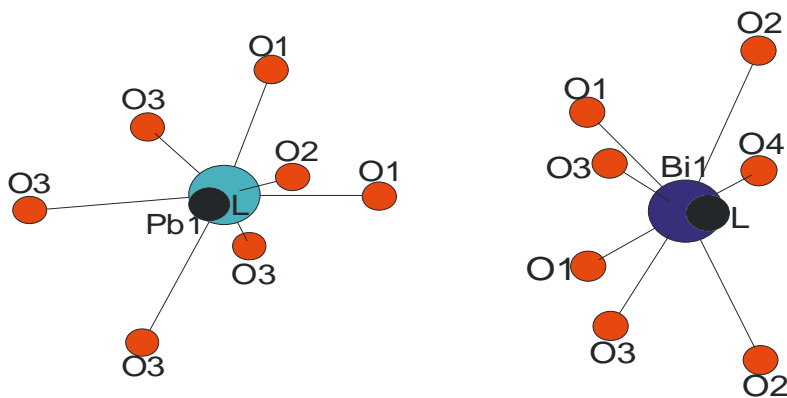


Figure II.19. : Environnement oxygéné du plomb et du bismuth dans la structure β - $PbBiAsO_5$

Nous avons donc montré que la forme stable de l'arséniate à température ambiante est la phase β - $PbBiXO_5$.

II.4. Solutions solides

Afin de contrôler la température de transition différentes substitutions ont été entreprises sur le site du vanadium et du phosphore de $PbBiXO_5$ ($X=V, P$). Pour plusieurs domaines de solution solide, l'impact de la substitution sur la transition et sur les propriétés conductrices a été examiné.

II.4.1. $PbBiV_{1-x}P_xO_5$

Les structures cristallines et le comportement thermique de $PbBiVO_5$ et $PbBiPO_5$ sont identiques, c'est pourquoi, la substitution du vanadium par le phosphore conduit à un domaine de solution solide totale. L'affinement des paramètres de maille montre une évolution régulière, représentée sur la figure II.20. L'angle γ s'éloigne de la valeur 90° . Si nous avons observé un brusque changement de l'angle γ vers 90° comme indiqué dans l'affinement des paramètres de maille en fonction de la température de $PbBiXO_5$ ($X=V, P$) (changement structural $\alpha \rightarrow \beta$), cela aurait probablement indiqué un abaissement de la température de transition. Dans notre cas, cela correspondrait à une augmentation de la température de transition, laquelle est observée à 725°C pour $PbBiPO_5$.

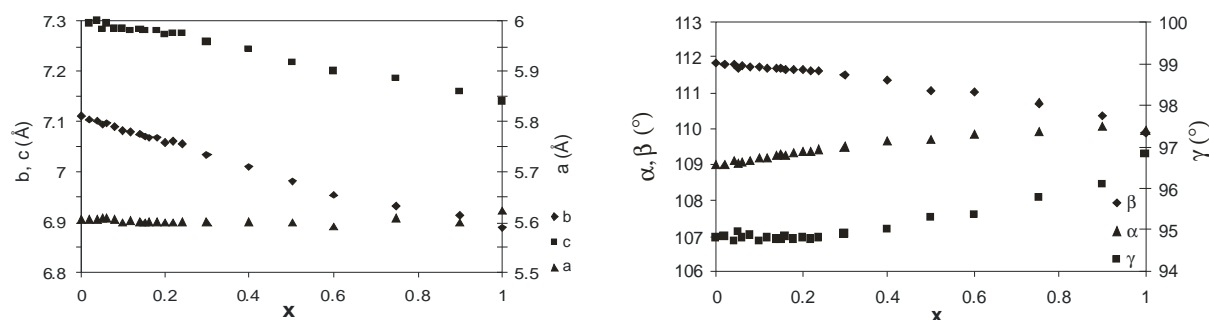


Figure II.20. : Évolution des paramètres de maille de $PbBiV_{1-x}P_xO_5$ en fonction de la composition x .

La substitution par le phosphore agrandit le domaine de la phase α , laquelle est gardée à température ambiante soit par trempe à l'air, soit par refroidissement lent.

II.4.2. $PbBiV_{1-x}M_xO_{5\pm y}$ ($M=Mn, Cr$)

L'observation et l'indexation des diffractogrammes des composés $PbBiV_{1-x}Mn_xO_{5\pm y}$ permettent de distinguer un domaine monophasé jusqu'à $x=0.06$. Au-delà, un domaine biphasé apparaît comprenant $PbBiVO_5$ basse température et Pb_2MnO_4 [Teichert 1991]. Afin de vérifier l'effet de la substitution partielle, une analyse par thermodiffraction a été réalisée sur $PbBiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{5\pm y}$. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est retrouvée à $470^\circ C$.

Les échantillons substitués par le chrome de type $PbBiV_{1-x}Cr_xO_{5\pm y}$ sont monophasés jusqu'à la composition 0.15 et ensuite des raies supplémentaires appartenant à Cr_2O_5 [Hewston 1984] apparaissent sur les diffractogrammes. Le thermodiffractogramme de $PbBiV_{0.92}Cr_{0.08}O_{5\pm y}$ identifie la transition $\alpha \rightarrow \beta$ à $490^\circ C$.

La substitution du vanadium soit par le manganèse, soit par le chrome influence par conséquent légèrement la température de transition. A température ambiante, la forme α est conservée.

II.4.3. $PbBiX_{1-x}As_xO_5$ ($X=V, P$)

Deux phases sont identifiées lors de la substitution par l'arsenic à température ambiante sur le site X ($X=V, P$). Avant la composition $x=0.7$, la variété α est conservée. Toutefois, la température de transition diminue avec l'accroissement du taux d'arsenic. Dans le cas du vanadium et à la valeur $x=0.5$, la transition est observée vers $250^\circ C$; pour $x=0.6$, à $180^\circ C$ et à $x>0.7$, la forme α disparaît pour laisser place uniquement à la phase β , *fig.II.21.a*. L'évolution des angles en fonction de la composition x indique que plus l'angle γ est proche de 90° , plus proche de la température ambiante se produit la transition $\alpha \rightarrow \beta$, *fig.II.21.b*. Dans le cas du phosphore, le même comportement thermique est observé en fonction du taux d'arsenic ; à $x=0.5$, la température de transition est observée à $485^\circ C$ et à $180^\circ C$ pour un taux de 60% en arsenic.

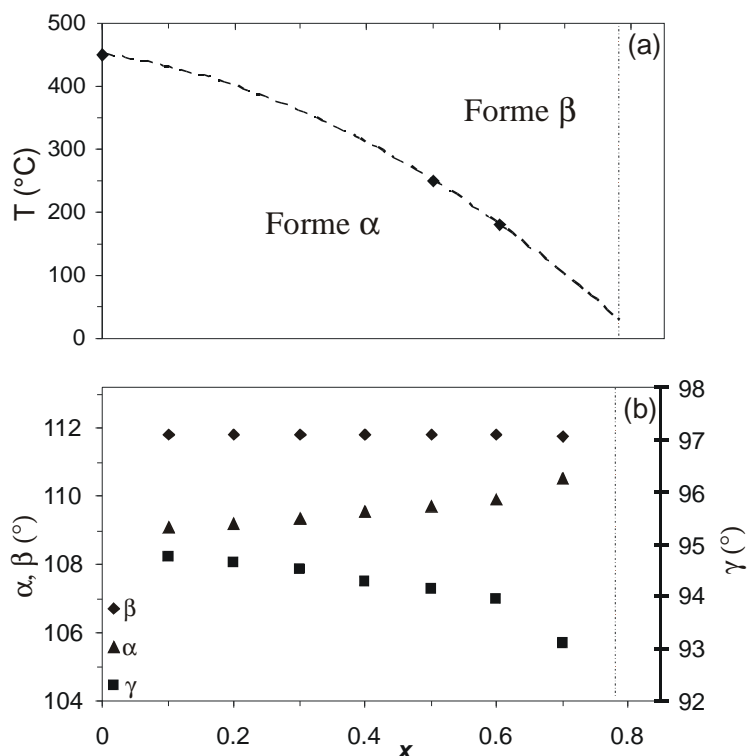


Figure II.21. : Évolution de la température de transition (a) et des angles (b) en fonction de la composition x en arsenic pour $PbBiV_{1-x}As_xO_5$.

La température de transition peut donc être ajustée en contrôlant le taux de substitution. Le domaine α s'étend lors de la substitution dans la solution solide $PbBiV_{1-x}M_xO_{5\pm y}$ ($M=P, Mn, Cr$) et la forme β est conservée à température ambiante uniquement pour une forte teneur en arsenic ($x>0.7$) dans le cas $PbBiX_{1-x}As_xO_{5\pm y}$ ($X=V, P$).

Bilan

Une transition de phase pour le composé $PbBiVO_5$ a été clairement mise en évidence à 450°C sur thermodiffractogramme X. Un affinement des paramètres de maille sur diffractogramme de poudre en fonction de la température a mis en évidence une transition triclinique \rightarrow monoclinique ($\alpha \rightarrow \beta$). Le problème d'isoler un monocristal a été solutionné en se plaçant au voisinage de la stoechiométrie et en dépit d'une macle, les structures des formes α et β - $PbBiVO_5$ ont été résolues respectivement à température ambiante et à 530°C.

$PbBiPO_5$ isotype au composé vanadate montre une transition similaire $\alpha \rightarrow \beta$ à 725°C . $PbBiAsO_5$ se présente comme la forme β à l'ambiante et a été résolue sur monocristal. Aucune transition à plus basse température n'a été décelée indiquant une transition $\beta \rightarrow \alpha$.

Les substitutions avec les éléments (Mn, Cr, P, As) sur le site du vanadium ont permis de comprendre l'influence de substituants sur la transition de phase. Les substituants manganèse, chrome et phosphore augmentent la température de transition, alors que l'arsenic abaisse cette température pour conserver la forme β à partir d'une composition x supérieure à 0,7.

Tableau AII.1. : Données relatives à la résolution structurale de α -PbBiVO₅ sur Bruker CCD 4K

Données cristallographiques		
Formule	PbBiVO ₅	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	547.10	
Symétrie cristalline	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1 (No.2)	
Paramètres de maille (Å)	a=5.6088(3) b=7.1109(3) c=7.2978(3)	α=108.957(2)° β=111.889(2)° γ=94.833(2)°
Volume (Å ³)	248.33(2)	
Nombre de motifs unitaires Z	2	
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.304	
F000	228	
Collecte des intensités		
Radiation (Å)	0.71073 (Mo Kα)	
Domaine angulaire explore en θ (°)	3.12-39.27	
Espace réciproque exploré	-9≤ h ≤8 -12≤ k ≤11 0≤ l ≤12	
Nombre de réflexions collectées	12026	
Nombre de réflexions mesurées	2820	
Nombre de réflexions indépendantes (I>3σ(I))	2341	
Redondance	4.26	
μ ₁ (Mo, Kα) mm ⁻¹	73.236	
Tmin/Tmax ratio	0.124	
R(F ²) _{int} avant correction d'absorption	0.2068	
R(F ²) _{int} après correction d'absorption	0.0493	
Affinement		
Nombre de paramètres	75	
Schéma de pondération	1/σ ²	
R(F) obs/all	0.0894 / 0.0977	
wR(F) obs/all	0.0646 / 0.0647	
ρmax, ρmin (e-/Å ³)	8.97 / -10.35	
Taux de macle	Ind(I)=0.909(6) ; Ind(II)=0.091(6)	
Correction d'extinction secondaire	0.045(4)	

Tableau AII.2. : Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques équivalents (\AA^2) de $\alpha\text{-PbBiVO}_5$

Atome	x	y	z	Ueq
Pb1	0.1782(1)	0.1167(1)	0.8029(1)	0.0193(3)
Bi1	0.5673(1)	0.2648(1)	0.5331(1)	0.0138(3)
V1	0.8361(5)	0.3458(4)	1.1508(4)	0.010(1)
O1	0.661(3)	0.296(2)	0.887(2)	0.036(6)
O2	0.248(2)	0.001(2)	0.483(2)	0.025(5)
O3	1.112(3)	0.262(3)	1.189(2)	0.046(8)
O4	0.639(2)	0.202(2)	1.216(2)	0.026(6)
O5	0.922(2)	0.602(2)	1.307(2)	0.024(5)

Tableau AII.3. : Coefficients d'agitations thermiques anisotropique (\AA^2) de $\alpha\text{-PbBiVO}_5$.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb1	0.0182(4)	0.0167(4)	0.0236(4)	0.0041(3)	0.0082(3)	0.0094(3)
Bi1	0.0178(4)	0.0145(4)	0.0098(3)	0.0025(3)	0.0053(2)	0.0065(2)
V1	0.013(1)	0.009(1)	0.007(1)	0.001(1)	0.0030(9)	0.0051(9)
O1	0.052(9)	0.037(9)	0.005(5)	-0.019(7)	0.003(5)	0.007(6)
O2	0.007(5)	0.033(8)	0.022(6)	0.002(5)	0.003(5)	-0.002(6)
O3	0.024(7)	0.067(12)	0.055(10)	0.022(8)	0.030(7)	0.015(9)
O4	0.028(7)	0.040(9)	0.013(6)	0.000(6)	0.008(5)	0.016(6)
O5	0.039(7)	0.019(7)	0.011(5)	0.009(6)	0.005(5)	0.006(5)

Tableau AII.4. : Distances (\AA) inter-atomiques de $\alpha\text{-PbBiVO}_5$.

Bi1-O1	2.36(1)	V1-O4	1.74(1)
Bi1-O2	2.31(1)	V1-O5	1.71(1)
Bi1-O2 ⁱ	2.22(1)	O4-O2	2.92(1)
Bi1-O3 ⁱⁱ	2.83(1)	O4-O3	2.76(2)
Bi1-O4 ⁱⁱⁱ	2.39(1)	O4-O4	2.74(2)
Bi1-O5 ^{iv}	2.61(1)	O4-O5	2.83(1)
Pb1-O1	2.65(1)	O2-O2 ^v	2.88(2)
Pb1-O2	2.40(1)	O2-O2 ⁱ	2.75(2)
Pb1-O2 ^v	2.36(1)	O2-O4 ^{vii}	2.91(2)
Pb1-O3 ^{vi}	2.84(1)	O2-O5 ^{ix}	2.83(1)
Pb1-O4	2.98(1)	O3-O4	2.75(2)
Pb1-O4 ^{vii}	2.55(1)	O3-O4 ^x	2.97(2)
Pb1-O5 ^{viii}	2.42(1)	O3-O5	2.74(2)
V1-O1	1.69(1)	O4-O5	2.88(2)
V1-O3	1.66(2)		

Cartes de symétrie:

(i) 1-x,-y,1-z ; (ii) -1-x,-y,-1-z ; (iii) -x,-y,-1-z ; (iv) 2-x,1-y,2-z ; (v) -x,-y,1-z ; (vi) -1-x,-y,-z ; (vii) 1-x,-y,2-z ; (viii) 1-x,1-y,2-z ; (ix) -1-x,-1-y,-1-z ; (x) 1-x,-y,-z.

Tableau AII.5. : Données relatives à la résolution structurale de β -PbBiVO₅ sur Philips PW 1100

Données cristallographiques	
Formule	PbBiVO ₅
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	547.10
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m (No.12)
Paramètres de maille (Å)	a=13.61(1) b=5.64(1) c=7.18(1) β =113.75(1)°
Volume (Å ³)	504.46
Nombre de motifs unitaires Z	4
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.2013
F000	912
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire explore en θ (°)	3.10 - 29.98
Espace réciproque exploré	-18 ≤ h ≤ 16 -7 ≤ k ≤ 7 0 ≤ l ≤ 10
Nombre de réflexions collectées	1087
Nombre de réflexions mesurées	565
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	554
Redondance	1.92
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	72.205
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.04037
Affinement	
Nombre de paramètres	32
Schéma de pondération	1/ σ^2
R(F) obs/all	0.1064 / 0.1224
wR(F) obs/all	0.0520 / 0.0522
Taux de macle	Ind(I)=0.77(3) ; Ind(II)=0.22(3)
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e-/Å ³)	10.66 / -9.61

Tableau AII.6. : Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques isotropes ou équivalents (\AA^2) de $\beta\text{-PbBiVO}_5$ à 530°C .

Atome	x	y	z	Uiso/Ueq*
Pb1	0.1520(2)	0	0.1119(3)	0.0516(10)*
Bi1	0.0210(1)	0.5	0.2654(2)	0.0405(8)*
V1	0.3285(6)	0.5	0.350(1)	0.028(2)*
O1	0.102(3)	0	0.393(5)	0.052(10)
O2	0.362(4)	0.737(8)	0.241(5)	0.087(10)
O3	0.200(5)	0.5	0.267(7)	0.077(14)
O4	0	-0.252(6)	0	0.036(7)

Tableau AII.7. : Coefficients d'agitations thermiques anisotropes (\AA^2) de $\beta\text{-PbBiVO}_5$ à 530°C .

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb1	0.0393(12)	0.0574(17)	0.0543(14)	0	0.0149(10)	0
Bi1	0.0256(10)	0.0584(16)	0.0351(10)	0	0.0099(7)	0
V1	0.011(3)	0.037(4)	0.033(3)	0	0.006(2)	0

Tableau AII.8. : Distances inter-atomiques (\AA) dans $\beta\text{-PbBiVO}_5$ à 530°C .

Pb1-O1	2.38(4)	V1-O3	1.60(6)
Pb1-O2 ⁱ	2.80(4)	O1-O2 ^{vii}	2.81(5)
Pb1-O2 ⁱⁱ	2.80(4)	O1-O2 ^{ix}	2.81(5)
Pb1-O4	2.37(2)	O1-O3 ^{vii}	2.81(6)
Pb1-O4 ⁱⁱⁱ	2.37(2)	O1-O4	2.96(3)
Bi1-O2 ^{iv}	2.57(5)	O1-O4 ⁱⁱⁱ	2.96(3)
Bi1-O2 ^v	2.57(5)	O2-O2 ^{viii}	2.67(6)
Bi1-O3	2.43(7)	O2-O2 ^x	2.97(6)
Bi1-O4 ^{vi}	2.29(2)	O2-O3	2.65(8)
Bi1-O4 ⁱⁱⁱ	2.29(2)	O3-O4 ^{vi}	2.97(5)
V1-O1 ^{vii}	1.70(3)	O3-O4 ⁱⁱⁱ	2.97(5)
V1-O2	1.70(5)	O4-O4 ^{xi}	2.80(5)
V1-O2 ^{viii}	1.70(5)	O4-O4 ⁱⁱⁱ	2.84(5)

Cartes de symétrie:

(i) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (ii) $1/2+x, -1/2-y, z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $-1/2-x, -1/2-y, -z$; (v) $-1+x, 1-y, z$; (vi) $-x, 1-y, -z$; (vii) $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; (viii) $1/2+x, 3/2-y, z$; (ix) $1/2+x, -1/2-y, 1+z$; (x) $1/2+x, 5/2-y, z$; (xi) $-x, -1-y, -z$

Tableau AII.9. : Données relatives à la résolution structurale de PbBiPO₅ sur poudre

Données cristallographiques		
Formule	PbBiPO ₅	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	527.10	
Symétrie cristalline	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1 (No.2)	
Paramètres de maille (Å)	a=5.6154(3) b=6.8704(4) c=7.1182(4)	α =109.980(2)° β =109.808(2)° γ =96.897(2)°
Volume (Å ³)	234.01(4)	
Unité formulaire par maille Z	2	
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.478(1)	
F000	440	
Collecte des intensités		
Radiation (Å)	1.54056 (Cu Kα)	
Domaine angulaire explore en θ (°)	5 – 110°	
μ ₁ (Mo, Kα) mm ⁻¹	72.434	
Affinement		
Rp / wRp	0.1036 / 0.1349	
R(F) obs/all	0.0708 / 0.0708	
wR(F) obs/all	0.0709 / 0.0709	
ρmax, ρmin (e-/Å ³)	5.35 / -5.08	
Correction d'extinction secondaire	0.0674(4)	

Tableau AII.10. : Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques isotropes (Å²) de PbBiPO₅.

Atome	x	y	z	Uiso
Pb1	0.1635(6)	0.1125(5)	0.8129(4)	0.0127(19)
Bi1	0.5829(5)	0.2837(4)	0.5536(4)	0.0076(11)
P1	0.812(4)	0.335(3)	0.142(3)	0.015907
O1	0.240(5)	-0.016(5)	0.473(5)	0.005426
O2	0.694(6)	0.373(5)	0.923(4)	0.023736
O3	0.025(5)	0.211(4)	0.101(5)	0.005674
O4	0.589(5)	0.243(5)	0.206(5)	0.020539
O5	0.888(7)	0.577(3)	0.318(5)	0.048061

Tableau AII.11. : Distances inter-atomiques (Å) dans β -PbBiVO₅ à 530°C.

Bi1-O1	2.40(3)	P1-O2	1.60(4)
Bi1-O1 ⁱ	2.18(4)	P1-O3	1.60(4)
Bi1-O2	2.32(3)	P1-O4	1.60(4)
Bi1-O4 ⁱⁱ	2.41(4)	P1-O5	1.60(3)
Bi1-O5 ⁱⁱⁱ	2.73(4)	O1-O1 ^{iv}	2.86(5)
Pb1-O1	2.48(4)	O1-O1 ⁱ	2.79(5)
Pb1-O1 ^{iv}	2.30(3)	O1-O5 ^{viii}	2.83(4)
Pb1-O2	2.98(3)	O2-O3	2.48(5)
Pb1-O3 ^v	2.35(4)	O2-O4	2.67(5)
Pb1-O3 ^{vi}	2.69(4)	O2-O5	2.43(3)
Pb1-O4	2.75(3)	O3-O3 ^{ix}	2.69(4)
Pb1-O4 ^{vi}	2.94(3)	O3-O4	2.80(5)
Pb1-O5 ^{vii}	2.61(3)	O3-O4 ^x	2.96(4)
		O3-O5	2.81(4)
		O4-O5	2.37(4)

Cartes de symétrie :

(i) 1-x,-y,1-z ; (ii) x,y,-1+z ; (iii) 2-x,1-y,2-z ; (iv) -x,-y,1-z ; (v) -1+x,y,z ; (vi) 1-x,-y,2-z ; (vii) 1-x,1-y,2-z ; (viii) -1+x,-1+y,-1+z ; (ix) 2-x,-y,2-z ; (x) 1+x,y,z

Tableau AII.12. : Données relatives à la résolution structurale de PbBiAsO₅ sur Bruker X8 CCD 4K.

Données cristallographiques	
Formule	PbBiAsO ₅
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	571.10
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m (No.12)
Paramètres de maille (Å)	a= 13.528(2) b= 5.5766(1) c= 7.0687(1) β= 114.054(5)
Volume (Å ³)	486.9(1)
Unité formulaire par maille Z	4
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.79
F000	952
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo Kα)
Domaine angulaire explore en θ (°)	3.16 - 39.32
Espace réciproque exploré	-23 ≤ h ≤ 23 -9 ≤ k ≤ 7 -12 ≤ l ≤ 11
Nombre de réflexions collectées	6214
Nombre de réflexions mesurées	1495
Nombre de réflexions indépendantes (I>3σ(I))	1156
Redondance	4.157
μ ₁ (Mo, Kα) mm ⁻¹	79.743
Tmin/Tmax ratio	0.072
R(F ²) _{int} avant correction d'absorption	0.2672
R(F ²) _{int} après correction d'absorption	0.0738
Affinement	
Nombre de paramètres	29
Schéma de pondération	1/σ ²
R(F) obs/all	0.0876 / 0.1039
wR(F) obs/all	0.1063 / 0.1077
ρ _{max} , ρ _{min} (e-/Å ³)	19.85 / -17.68
Correction d'extinction secondaire	0.024(3)

Tableau AII.13. : Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques isotropes ou équivalents (\AA^2) de PbBiAsO_5 .

Atome	x	y	z	Uiso/Ueq [*]
Pb1	0.34772(7)	0	0.8826(1)	0.0270(3) [*]
Bi1	0.01735(5)	0	0.2689(1)	0.0180(3) [*]
As1	0.3304(1)	0	0.3428(3)	0.0090(3)
O1	0	0.249(2)	0	0.014(2)
O2	0.405(1)	0	0.598(3)	0.031(3)
O3	0.354(1)	0.237(2)	0.223(2)	0.041(3)
O4	0.196(2)	0	0.290(4)	0.062(6)

Tableau AII.14. : Coefficients d'agitations thermiques anisotropes (\AA^2) de PbBiAsO_5 .

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb1	0.0189(4)	0.0538(6)	0.0098(4)	0	0.0072(3)	0
Bi1	0.0093(3)	0.0426(5)	0.0026(3)	0	0.0029(2)	0

Tableau AII.15. : Distances (\AA) inter-atomiques dans PbBiAsO_5

Pb1-O1 ⁱ	2.345(7)	As1-O3 ^{ix}	1.67(1)
Pb1-O1 ⁱⁱ	2.345(7)	As1-O4	1.70(3)
Pb1-O2	2.44(2)	O1-O1 ^{vi}	2.77(1)
Pb1-O3 ⁱⁱⁱ	2.71(1)	O1-O1 ^x	2.79(1)
Pb1-O3 ⁱⁱ	2.91(1)	O1-O2 ^{xi}	2.95(2)
Pb1-O3 ^{iv}	2.91(1)	O1-O2 ⁱⁱ	2.95(2)
Pb1-O3 ^v	2.71(1)	O1-O3 ^{xii}	2.98(1)
Bi1-O1	2.287(7)	O1-O3 ^{viii}	2.98(1)
Bi1-O1 ^{vi}	2.287(7)	O1-O4	2.95(2)
Bi1-O2 ⁱ	2.990(5)	O1-O4 ^{vi}	2.95(2)
Bi1-O2 ⁱⁱ	2.990(5)	O2-O3	2.78(2)
Bi1-O3 ^{vii}	2.56(1)	O2-O3 ^{ix}	2.78(2)
Bi1-O3 ^{viii}	2.56(1)	O2-O4	2.79(2)
Bi1-O4	2.36(3)	O3-O3 ^{ix}	2.64(1)
As1-O2	1.67(2)	O3-O3 ^{xiii}	2.93(1)
As1-O3	1.66(1)	O3-O4	2.71(3)

Cartes de symétrie:

(i) $1/2-x, -1/2-y, 1-z$; (ii) $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; (iii) $-x, -y, 1-z$; (iv) $1/2+x, -1/2-y, 1+z$; (v) $1/2+x, 1/2-y, 1+z$; (vi) $-x, -y, -z$; (vii) $-1/2-x, -1/2-y, -z$; (viii) $-1+x, -y, z$; (ix) $1/2+x, 1/2-y, z$; (x) $-x, 1-y, -z$; (xi) $-1/2-x, 1/2-y, -1-z$; (xii) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (xiii) $1/2+x, 3/2-y, z$.

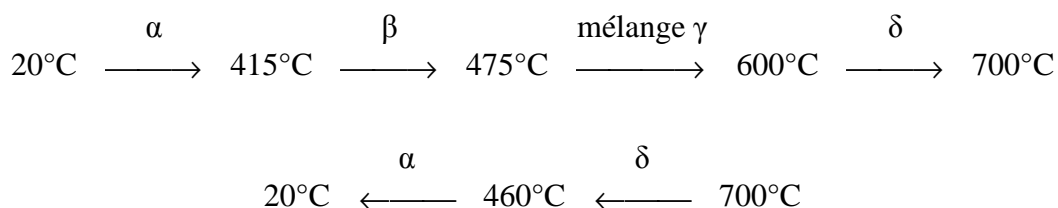
Chapitre III

Pb_2BiVO_6

Dans la famille $nPbO-BiXO_4$ ($X=V, P, As$), les composés $n=2$ du type Pb_2BiVO_6 , Pb_2BiPO_6 [Mizrahi 1997] et Pb_2BiAsO_6 [Giraud 2001] ont déjà été observés. Le comportement thermique et l'étude structurale du phosphate et de l'arséniate ont déjà été étudiés de manière approfondie et ont abouti. Par contre, Pb_2BiVO_6 subit plusieurs transitions de phases en fonction de la température. Quatre phases appelées α , β , γ , δ ont été identifiées dans des gammes de températures consécutives [Mizrahi 1996] et deux d'entre elles, α et δ , ont été résolues respectivement à température ambiante et à $680^\circ C$ [Evans 2002] par diffraction sur poudre. La forme γ a été explorée intensivement et s'est révélée être un mélange des compositions $n=1$, $PbBiVO_5$ forme β , et $n=4$, Pb_4BiVO_8 [Mizrahi 1995] de ce même système binaire. Un rappel des résultats obtenus antérieurement pour toutes les phases est effectué dans un premier temps et ensuite une étude thermique a été réalisée afin de corroborer la séquence de transition proposée. Pour mieux comprendre le mécanisme transitionnel entre ces phases, il est nécessaire de connaître les structures précises des divers polymorphes de Pb_2BiVO_6 . Des essais de cristallisation sont alors réalisés et la structure de la forme α trouvée à température ambiante est tout d'abord envisagée. La phase β , stable sur un domaine très limité en température, est analysée et sa résolution structurale donnée. Ensuite, des substitutions appropriées sur le site du vanadium ont été réalisées afin de stabiliser les formes désignées à haute température. Enfin, une interprétation sera réalisée afin d'expliquer les transformations structurales.

III.1. Rappels bibliographiques.

En 1996, Mizrahi a synthétisé la composition $n=2$ du système binaire $BiVO_4-nPbO$, répondant à la formule Pb_2BiVO_6 . Elle met en évidence le polymorphisme de ce composé en fonction de la température et souligne trois transitions de phase. Quatre phases sont observées de l'ambiante à $780^\circ C$ (température de fusion du composé) et sont nommées respectivement α , β , γ , δ . La phase α est obtenue après trempe à l'air depuis $700^\circ C$ et la forme γ est retrouvée à température ambiante après recuit de α pendant 24 heures à $550^\circ C$. Mizrahi a examiné plus précisément la forme γ et a montré qu'en fin de compte cette dernière est en fait un mélange de deux phases suivant la réaction : $3 Pb_2BiVO_6 \leftrightarrow 2 \beta-PbBiVO_5 (n=1) + Pb_4BiVO_8 (n=4)$ [Mizrahi 1995]. Elle suggère la séquence de transition suivante à partir de la thermodiffraction X sur film :



L'existence d'une nouvelle phase γ a été rapidement écartée [Mizrahi 1995]. De plus, une transformation $\alpha \rightarrow \alpha'$ vers 300°C , suggérée par des analyses de DSC et de thermodiffraction X Guinier Lenné, ne fut plus signalée par la suite, vraisemblablement par manque de caractérisation structurale.

A partir des formes α et γ , des essais de cristallisations avaient alors été réalisés par fusion et refroidissement lent. Mais, à cette époque, aucun monocristal de qualité suffisante n'avait été obtenu. Cependant, certains éclats avaient été testés par différentes techniques : étude photographique par la méthode du cristal tournant et de Weissenberg, sur diffractomètre automatique quatre cercles PHILIPS, sur diffractomètre automatique Kappa Nonius CAD4 et enfin de la poudre α avait été examinée par microscopie électronique à transmission. Ces techniques combinées avaient permis de proposer une maille monoclinique pour la phase α . Selon Mizrahi [1996], les paramètres de maille des formes β et δ , déterminés respectivement à 458°C et à 650°C , sont résumés dans le *tableau III.1*.

Tableau III.1. : Récapitulatif des paramètres de maille des phases α , β et δ trouvées par Mizrahi [1996]

phase	symétrie	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
α	monoclinique	8	7.642(6)	5.812(5)	28.85(2)	$100.3(1)^\circ$
β	orthorhombique	4	8.381(6)	16.65(1)	4.859(6)	90°
δ	quadratique	8	12.110(2)		9.472(8)	90°

En 2001, Evans a repris l'étude de Pb_2BiVO_6 et résolu les structures cristallines des formes α et δ à l'aide d'une méthode *ab initio* sur poudre utilisant conjointement la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons. Selon lui, la phase α cristallise dans le groupe non centrosymétrique Pn avec les paramètres de maille :

$$a=7.71538(1)\text{Å}, b=5.84871(1)\text{Å}, c=29.08237(3)\text{Å} \text{ et } \beta=94.25489(4)^\circ$$

et la phase δ à 680°C dans le groupe centrosymétrique $Pmcn$ de maille orthorhombique :

$$a=6.03828(1)\text{Å}, b=9.44267(2)\text{Å}, c=12.07438(4)\text{Å}$$

Un test positif de génération de seconde harmonique (2-5 fois le signal du quartz) a permis de lever l'ambiguïté sur la présence ou non d'un centre de symétrie. Le groupe d'espace retenu est par conséquent Pn pour $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$.

L'étude des différents polymorphismes de ce composé est à ce jour incomplète et le mécanisme transitionnel structural en fonction de la température non élucidé. Par conséquent, le travail sur Pb_2BiVO_6 est repris d'une part en se focalisant sur de nouvelles synthèses afin d'isoler des monocristaux de bonne qualité et d'autre part en essayant des substitutions cationiques avec l'espoir de stabiliser à l'ambiante les différentes formes haute température de Pb_2BiVO_6 .

III.2. Comportement thermique de Pb_2BiVO_6

III.2.1. Diffraction des rayons X en fonction de la température.

Afin de valider la séquence de transition indiquée dans la littérature, un thermodiffractogramme a été effectué à l'aide d'un diffractomètre $\theta\text{-}\theta$ Siemens D5000 sur poudre utilisant la radiation Cu-K α . Un four Anton Paar HTK 1200 et un détecteur linéaire Elphyse, couplés au diffractomètre, ont permis l'acquisition des diffractogrammes par pas de 10°C de l'ambiante à 700°C, *fig.III.1*.

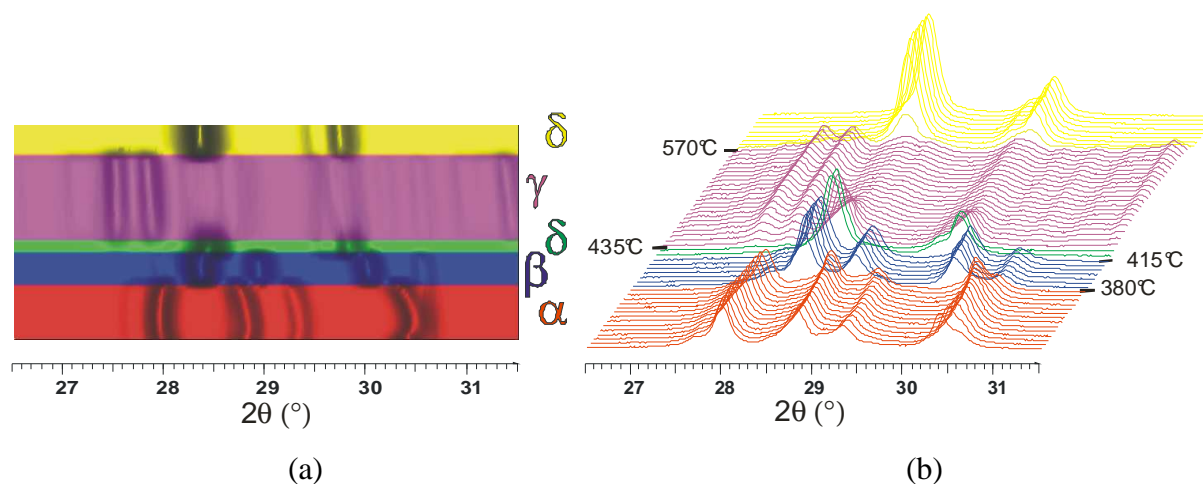
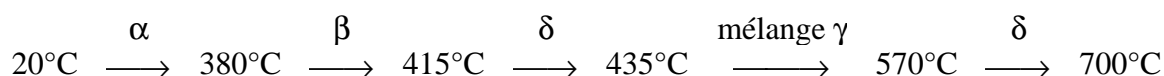


Figure III.1. : (a) 2D, (b) 3D Thermodiffractogramme ($26.5^\circ < 2\theta < 31.5^\circ$) de Pb_2BiVO_6

La séquence de transition comporte une nouvelle information non détectée précédemment sur les films Guinier Lenné. La phase δ apparaît à 415°C sur un bref intervalle

de température de 20°C, pour se décomposer ensuite en un mélange γ et réapparaître de nouveau vers 570°C.



Une séquence de transition de phases inédite est donc identifiée. De plus, la phase α est retrouvée à température ambiante après refroidissement par arrêt du four, laissant entrevoir la possibilité de pouvoir trouver un monocristal de cette forme à température ambiante.

III.2.2. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique réalisée de l'ambiante à 900°C, puis refroidissement à une vitesse de 5°C/min, représentée figure III.2., révèle deux pics endothermiques nets traduisant selon toute vraisemblance et par analogie avec la thermodiffraction la séquence de transition :

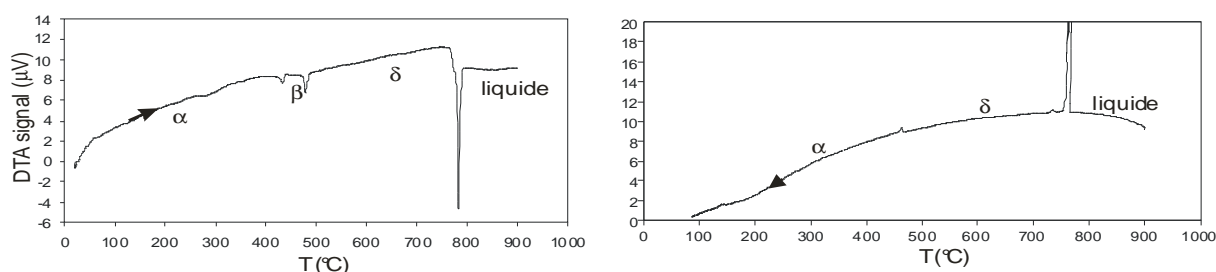
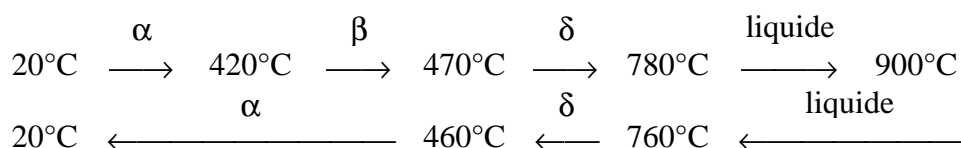


Figure III.2. : Analyse thermique différentielle de Pb_2BiVO_6

Des études précédentes ont montré que la cinétique de chauffage-refroidissement utilisée pour l'ATD est trop rapide pour présenter une modification thermique sur la courbe, conduisant à la formation de γ [Mizrahi 1996]. Les conditions expérimentales d'une technique à une autre sont différentes (vitesse de chauffe, temps de palier, quantité de matière) et expliquent les différences de température de transition observées.

Après retour à température ambiante, la phase α est conservée et on peut espérer une détermination structurale correcte si l'on réussit à isoler un monocristal de bonne qualité.

III.3. Détermination structurale de $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ sur monocristal

Un cristal jaune de Pb_2BiVO_6 a été isolé, après fusion à l'air du mélange réactionnel (870°C) pendant une heure, refroidissement lent ($2^\circ\text{C}/\text{heure}$) jusqu'à 670°C , puis retour à température ambiante des cristaux par inertie du four. Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre Bruker SMART CCD 1000 et les calculs ont été menés à l'aide du programme JANA2000 [Petricek 2002]. Les principales données expérimentales, positions atomiques et distances sont résumées dans l'annexe III. Les réflexions, $(0k0)$ $k=2n+1$ et $(h0l)$ $h+l=2n+1$, sont systématiquement absentes et sont compatibles avec le groupe d'espace centrosymétrique $\text{P2}_1/\text{n}$. La structure a donc été résolue avec ce groupe d'espace dans une maille monoclinique de paramètres :

$$a=7.717(3), b=5.845(3), c=29.081(8), \beta=94.27(1)^\circ$$

Les atomes lourds de plomb et de bismuth ont été localisés à l'aide de la méthode de Patterson. Le vanadium et les atomes d'oxygènes ont été obtenus par des cartes de Fourier différence. Des paramètres d'agitation thermique anisotropes ont été incorporés dans les derniers cycles d'affinement pour Pb, Bi et V. Le calcul des positions des paires libres a été exposé précédemment (*cf.* II.1.2.c.) et la position de la paire libre pour chaque atome de plomb et bismuth est donnée dans le tableau III.2. Les polyèdres de coordination de Bi1 et Bi2 peuvent être assimilés à des octaèdres déformés. Le premier, autour de l'atome Bi1, possède une base constituée par les oxygènes O1, O3, O4 et O14 avec des distances Bi-O courtes. Le bismuth 1 est entouré de deux sites oxygénés O2 et O13 occupant les sommets des octaèdres. Le second polyèdre autour de Bi2 s'arrange de manière identique avec une base rectangulaire déformée engendrée par les oxygènes O1, O3, O4 et O23 et les sommets occupés par O2 et O24, *fig.III.3*.

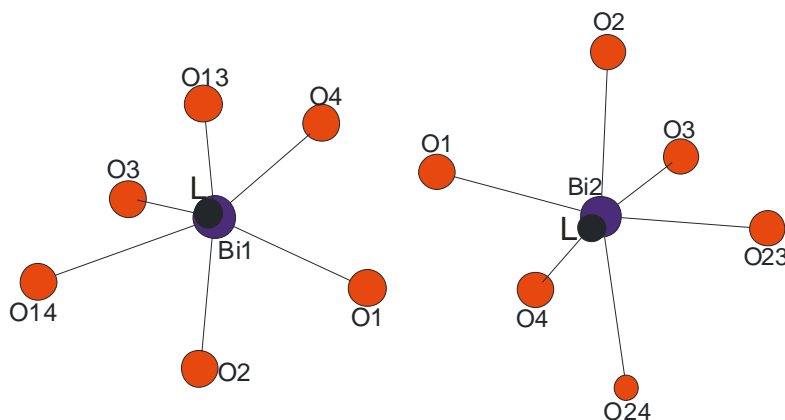


Figure III.3. : Environnement oxygéné des atomes de bismuth ; incluant les positions des paires libres L.

Le polyèdre de coordination de Pb1 se dessine quant à lui comme un octaèdre déformé avec la paire libre L dirigée vers l'arête O21-O24 du polyèdre, *fig.III.4*. Ce polyèdre oxygéné est construit par le pont O1-O2, O14 porté par le tétraèdre V(1)O₄ et les trois autres par V(2)O₄. Les octaèdres déformés autour de Pb2 et Pb3 peuvent être décrits de façon similaire où la paire libre orientée vers le sixième sommet manquant. Le polyèdre autour de Pb2 est engendré par le lien O1-O2 et trois oxygènes distribués à chaque sommet appartiennent à trois tétraèdres distincts V(2)O₄. Le polyèdre autour de Pb3 est constitué à l'identique comme un octaèdre tronqué formé par le pont O3-O4 partagé avec Bi1-Bi2 et O11, O13, O14 faisant partie de trois différents tétraèdres V(1)O₄. Les oxygènes autour de Pb4 s'organisent comme un cube déformé où la paire libre L prend place au sein d'un sommet.

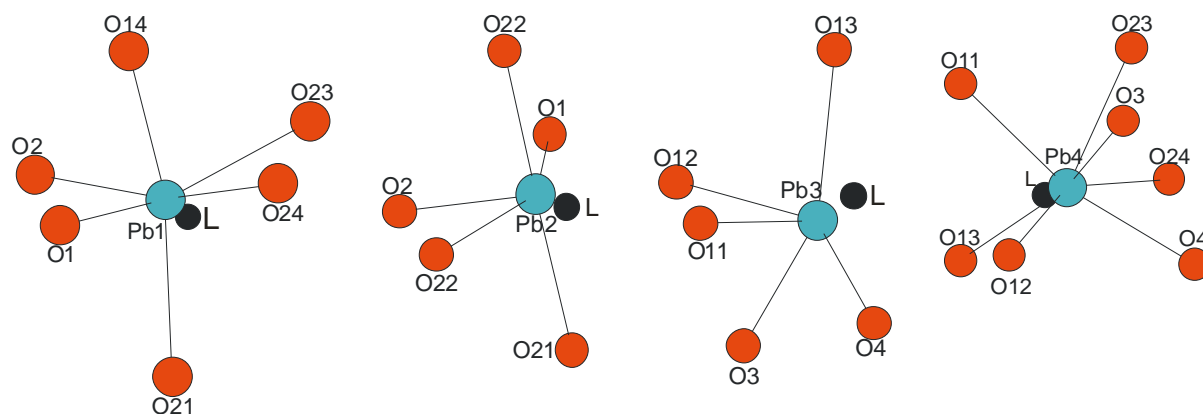


Figure III.4. : Environnement oxygéné des atomes de plomb; incluant les positions des paires libres L

Tableau III.2. : Position des paires libres L et distance au noyau (Å)

Atome	x	y	z	$d_{\text{noyau-L}} (\text{\AA})$
Pb1	0.764	0.318	0.315	0.41
Pb2	0.468	0.796	0.248	0.69
Pb3	0.394	0.195	0.489	0.70
Pb4	0.020	0.754	0.426	0.56
Bi1	0.574	0.749	0.397	0.28
Bi2	0.256	0.216	0.336	0.39

Les valences de liaisons, s , ont été calculées grâce à la formule de Brown [1985] : $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ avec r longueur expérimentale de la liaison, B et r_0 constante dépendant des paires cation-anion considérées. Dans le cas présent, nous avons utilisé les valeurs suivantes : $B=0.37$, $r_0(Pb^{2+}-O^{2-})=2.112(4)\text{\AA}$, $r_0(Bi^{3+}-O^{2-})=2.094(9)\text{\AA}$, $r_0(V^{5+}-O^{2-})=1.803(3)\text{\AA}$. Les sommes des valences formelles pour Bi1 et Bi2 sont respectivement 2.481 et 2.503. En présumant que le degré d'oxydation est +2 pour le plomb, la somme des valences de liaisons calculées est respectivement pour Pb1 à Pb4 : 2.221, 2.093, 2.349 et 2.07, valeurs proches de celle attendue. Pour les vanadiums V1 et V2, le calcul est basé sur le degré d'oxydation +5 et donne respectivement les sommes de valences 4,746 et 5,123.

Dans cette structure, les atomes d'oxygènes O1 et O2 se rangent dans un interstice pouvant ainsi constituer des tétraèdres cationiques Bi1Bi2Pb1Pb2, et O3 et O4 bâtissant des tétraèdres avec Bi1Bi2Pb3Pb4. Ces tétraèdres centrés sur O1 et O4, puis O2 et O3 forment des dimères ($O_2Bi_2Pb_4$) par mise en commun d'arêtes Bi-Bi, lesquels s'associent en tétramères ($O_4Bi_3Pb_6$) par le biais des arêtes Bi-Pb établissant ainsi un ruban infini ($O_4Bi_2Pb_4$) le long de l'axe b , *fig III.5*. Des tétraèdres mixtes $O(V, Bi, Pb)_4$ se construisent en reliant les rubans $O(Bi, Pb)_4$ et complètent la description tridimensionnelle de la structure. On peut ajouter que ces rubans sont entourés de six tétraèdres VO_4 , dont deux cristallographiquement indépendants.

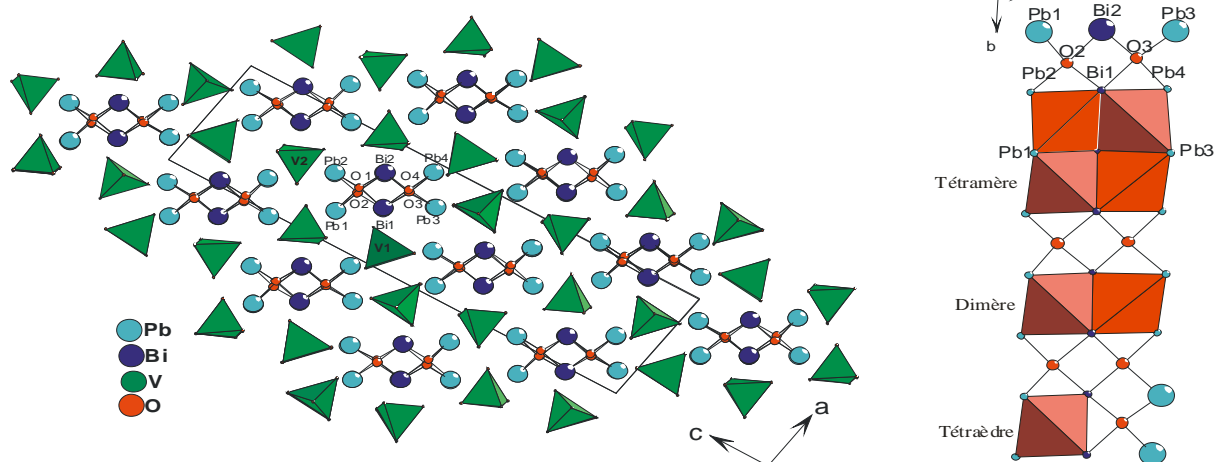


Figure III.5. : Projection (010) de la structure $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ et description d'une chaîne $O_2Bi_2Pb_4$ le long de l'axe b .

Les différences entre la présente structure et celle reportée par Evans [2002] sont clairement identifiées. Selon Evans, dans la structure de α - Pb_2BiVO_6 , les atomes d'oxygène sont ordonnés mais leurs paramètres de position sont présentés sans déviations standards et leurs coefficients d'agitation thermique sont restreints à une valeur unique U_{iso} lors de leur affinement, tout comme pour les atomes de plomb, bismuth et pour les groupes rigides VO_4 dans le groupe d'espace non centrosymétrique Pn . Rappelons que leur résolution structurale a été effectuée par diffraction sur poudre. Nos résultats ont été obtenus sur monocristal et sont par conséquent plus précis. Des essais d'affinement en Pn et $P2_1/n$ ont été réalisés et pour des facteurs de reliabilité équivalents, le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ est retenu pour un nombre inférieur de paramètres. Mais nous sommes conscients que la structure serait plus vraisemblablement non centrosymétrique, si l'on se réfère aux tests positifs de génération de seconde harmonique sur échantillons pulvérulents effectués par Evans [2002]. Il convient de noter que dans la description d'Evans [2002] de α - Pb_2BiVO_6 , les coordinations sont équivalentes pour tous les Pb/Bi ; elles sont également identiques pour les deux atomes de vanadium et les VO_4 sont presque réguliers. Notre structure α - Pb_2BiVO_6 présente trois types de coordination pour l'atome de plomb et sont identiques pour les deux atomes de bismuth.

Pour comprendre le mécanisme transitionnel $\alpha \rightarrow \beta$, il est donc important de stabiliser la variété β de Pb_2BiVO_6 à l'ambiante et de résoudre la structure.

III.4. β - Pb_2BiVO_6

III.4.1. *Comportement thermique.*

Dans un premier temps, la poudre de la phase α a été portée à une température de 420°C dans un four, température où la phase β est stable. Après retour à température ambiante et cliché de diffraction des rayons X, nous avons remarqué une modification des raies. Pour confirmer cette transformation, un thermodiffractogramme, *fig.III.6.*, a été réalisé de 300°C à 430°C tous les 5°C et retour à température ambiante (en rouge).

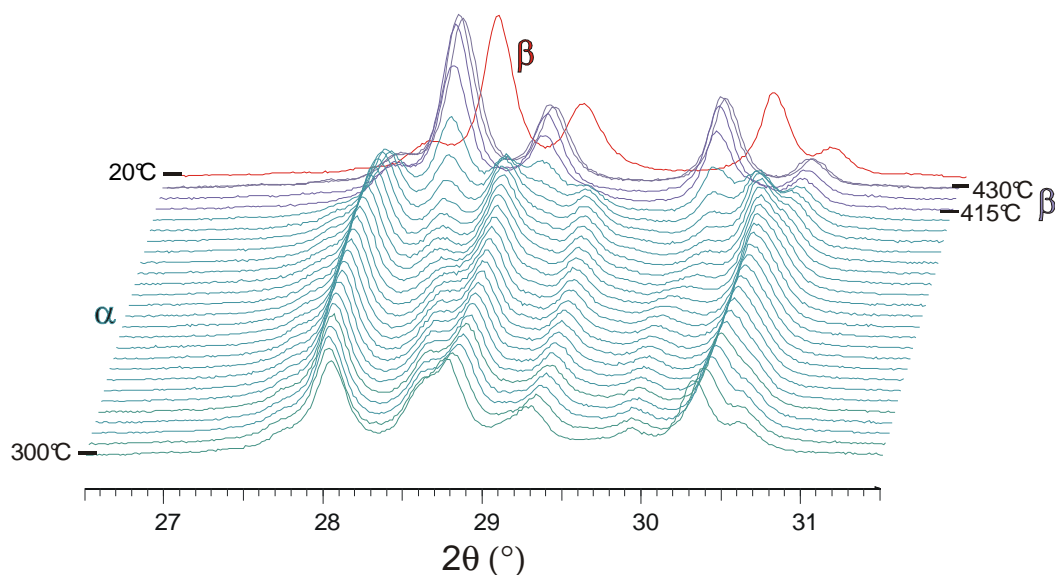
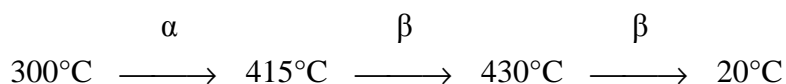


Figure III.6. : Thermodiffractogramme $26.5^\circ < 2\theta(^\circ) < 31.5^\circ$ de Pb_2BiVO_6 de 300°C à 430°C et à 20°C après refroidissement (représenté en rouge).

La séquence trouvée est la suivante :



Il est donc possible de conserver la phase β à l'ambiante en s'arrêtant dans le domaine étroit de stabilité de cette phase. Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une poudre pure, ni à 430°C , ni à température ambiante (on observe systématiquement des raies supplémentaires dues à la forme α ou α' , cf. III.5.1. pour la phase α'). Une recherche de paramètres de maille sur poudre n'a donc pu aboutir ni à l'ambiante, ni à haute température.

III.4.2. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

Comme la phase β ne peut être obtenue pure sur poudre après refroidissement à température ambiante, la technique de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED : Selected Area Electron Diffraction) a été utilisée pour une recherche de paramètres de maille. Elle permet d'identifier une structure cristallographique à une échelle allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres en fournissant une image du réseau réciproque correspondant à la zone diffractante. Les échantillons de la forme obtenue à température ambiante par refroidissement lent dans le domaine de stabilité de la phase β ont été écrasés et dispersés dans de l'alcool puis déposés sur une grille de cuivre comportant une membrane de carbone. Les images, obtenues sur le microscope électronique JEOL 200CX,

ont permis la reconstitution de l'espace réciproque autour des trois axes cristallographiques et indiquent une maille monoclinique avec des paramètres de maille de l'ordre de : $a \approx 15 \text{ \AA}$, $b \approx 23 \text{ \AA}$, $c \approx 7.5 \text{ \AA}$ et $\beta \approx 101^\circ$. Aucune condition d'extinction n'apparaît, laissant le choix entre les groupes d'espace $P2/m$, $P2$ ou Pm . Les figures III.7.a, b et c montrent respectivement les axes de zones principaux $[0\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ obtenus avec précession du faisceau, système permettant de limiter les chemins de diffractions multiples et d'exalter la [FOLZ] \equiv [First Order Laue Zone]. Pour l'axe de zone $[0\ 1\ 0]$, fig. III.7.a3, la comparaison de la première zone de Laue [FOLZ] avec la zone d'ordre 0 [ZOLZ] n'indique ni décalage, ni différence de périodicité. Ce résultat est compatible avec un symbole partiel d'extinction $P-$ [] des tables internationales [Mornirolli 1992] et aucun plan de glissement n'est mis en évidence conformément à la reconstitution du réseau réciproque. De plus, l'axe b^* montre une répartition particulière des intensités de diffraction qui amènerait à penser à une structure modulée avec un vecteur de modulation q^* proche de 0.25. Ce point sera explicité dans la partie III.4.4.

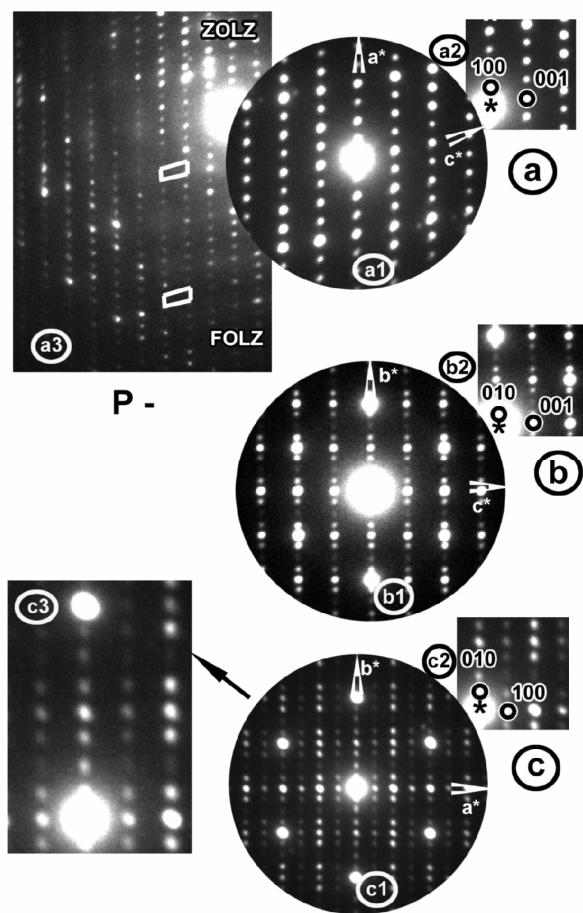


Figure III.7. : Clichés de diffraction électronique selon (a) $[010]$, (b) $[100]$, (c) $[001]$;
 (a3) comparaison de [FOLZ] et [ZOLZ] n'indiquant ni décalage, ni différence de périodicité
 (c3) Agrandissement du plan $[0\ 0\ 1]$ de la phase β .

D'autre part, en observant un autre cristallite issu de cette poudre β , trois zones sont à considérer, *fig.III.9*. Suivant la position du diaphragme de sélection, on observe 3 types de clichés : zone (a), zone (b) et zone (c), ce qui peut être schématisé par la *figure III.8*. Le diaphragme permet de sélectionner la partie du cristallite à étudier, il est alors possible d'obtenir des clichés de diffraction provenant de domaines différents et donc d'avoir des renseignements sur une région particulière. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet d'observer qu'une structure moyenne alors que la diffraction électronique, sonde locale, montre des phénomènes à très petite échelle.

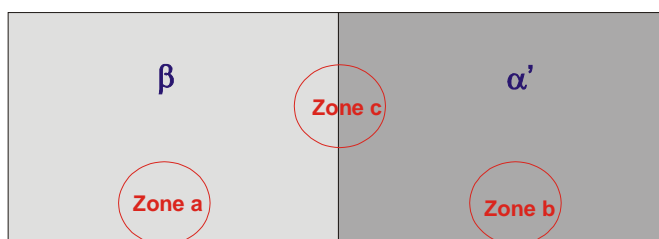


Figure III.8. : Représentation schématique des zones (a), (b) et (c) observées en microscopie électronique suivant la position du diaphragme de sélection et associées respectivement aux phases β , α' et $(\beta+\alpha')$.

La zone (a), légèrement désorientée par rapport aux deux autres, est caractéristique du plan $[1\ 0\ 0]$ de la phase β . Le cliché noté (b) nous donne les paramètres directs $\approx 14.7 \times 5.8$ et est attribuable au plan $[1\ 0\ 0]$ d'une sous-maille de $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ appelée α' (*cf. partie III.5.1*) et sur le cliché (c), une superposition des deux zones précédentes est visualisée par l'apparition de spots supplémentaires (flèches blanches) par rapport au cliché (a) de la phase β . Les spots communs aux trois zones sont représentés par des carrés noirs entourés de ronds blancs. On notera que ce cliché (c) n'est pas si différent de celui de la zone $[1\ 0\ 0]$ de la phase β . En comparant les clichés (a) et (b) relativement aux spots communs (carrés noirs entourés de blanc), on trouve la relation entre les paramètres b^* et c^* de la phase β et la sous-maille α' : $b_{\beta}^* = \frac{1}{4} b_{\alpha'}^*$ et $c_{\beta}^* = 2c_{\alpha'}^*$. Deux phases coexistent donc dans la préparation pulvérulente β , ce qui explique notre recherche infructueuse de paramètres de maille sur diffractogramme de poudre.

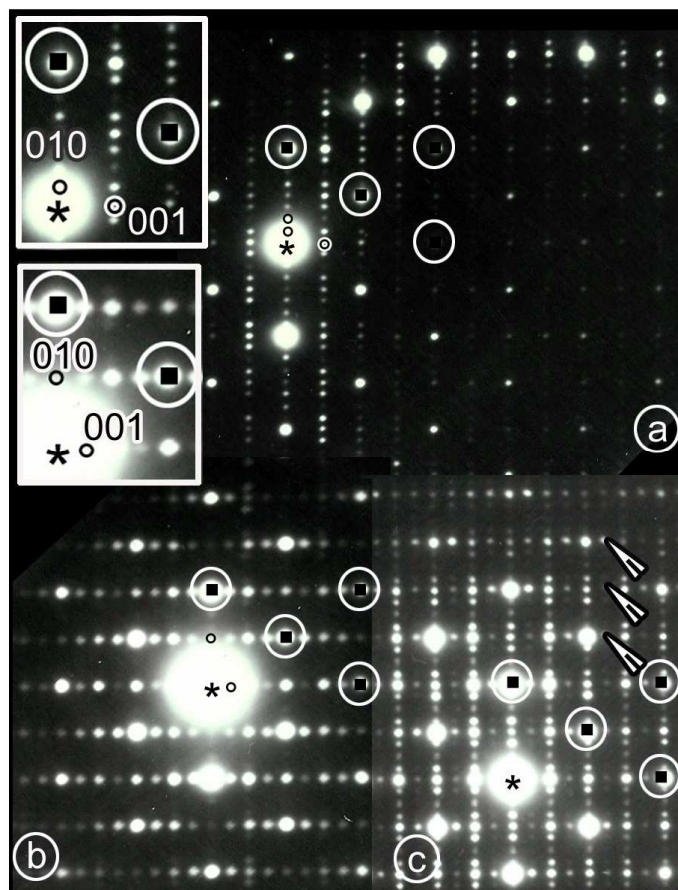


Figure III.9. : Clichés de diffraction électronique d'un cristallite de la phase β :
zone (a) β ; (b) α' ; (c) $\alpha'+\beta$

III.4.3. Résolution structurale de $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ à température ambiante

A partir des informations récoltées par diffraction des rayons X à haute température et microscopie électronique en transmission, à savoir qu'il est possible d'obtenir à température ambiante la phase β et que les paramètres de maille de celle-ci sont approximativement $a \approx 15\text{\AA}$, $b \approx 23\text{\AA}$, $c \approx 7.5\text{\AA}$, $\beta \approx 101^\circ$, nous avons tenté d'obtenir des monocristaux afin d'envisager la résolution structurale de $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$. La poudre $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ a été placée dans un tube en or, portée à fusion à 900°C et refroidie à 750°C pendant 50 heures, puis retour à l'ambiante par coupure de l'alimentation du four. Dans ces conditions de préparation, on obtient des cristaux de la phase α . Ce même tube est remis au four à 430°C (c'est-à-dire dans le domaine de stabilité de la phase β) pendant 10 heures puis ramené à température ambiante. Des blocs de cristaux de couleur orange ont été obtenus et cassés. Un cristal a été isolé et choisi pour la collecte des intensités diffractées sur un diffractomètre APEX2 CCD 4K. Dans un premier temps, une maille orthorhombique C de paramètres $a=19.041(3)$, $b=23.329(4)$, $c=23.608(2)$ est proposée. Or, la valeur du R_{int} après correction d'absorption est élevée, de

l'ordre de 0.205 dans cette maille. Par contre, R_{int} vaut 0.0507 dans la maille monoclinique P $a=15.0502(7)\text{\AA}$, $b=23.608(1)\text{\AA}$, $c=15.0629(7)\text{\AA}$, $\beta=101.559(2)^\circ$. La maille est proche de celle trouvée par MET, excepté pour le paramètre c qui est doublé par rapport à l'étude initiale. Ce doublement a été attribué tout d'abord à une mise en ordre supplémentaire observée sur le monocristal sélectionné. L'examen des extinctions systématiques ($0k0$, $k=2n+1$) conduit à proposer comme groupe d'espace $P2_1/m$ ou $P2_1$. Tous les essais de résolution dans ces groupes ont échoué et il a fallu choisir un sous-groupe, Pm , pour pouvoir démarrer la résolution. Mais il était, à posteriori, inutile d'essayer en $P2_1/m$ ou $P2_1$ car ces deux groupes d'espace sont incompatibles avec le super groupe d'espace 4D proposé plus tard dans une approche commensurable. La résolution a donc été entreprise avec la maille $a=15.0502(7)\text{\AA}$, $b=23.608(1)\text{\AA}$, $c=15.0629(7)\text{\AA}$, $\beta=101.559(2)^\circ$ et le groupe d'espace Pm . Dans ce modèle, 40 atomes de plomb et bismuth, 20 vanadiums et 60 atomes d'oxygènes ont été localisés. Cependant, l'affinement n'est pas stable et il est nécessaire de fixer les coordonnées atomiques des atomes légers aux positions trouvées en Fourier différence. De même, les facteurs d'agitation thermique anisotropes ne sont pas définis pour les atomes lourds et les niveaux de R sont élevés :

$$R_{obs}=0.1191, wR_{obs}=0.1407, R_{all}=0.4548, R_{wall}=0.1627$$

pour 539 paramètres et 9351 réflexions

Force est de constater que la résolution structurale est incomplète. Un examen approfondi du réseau réciproque permet de proposer une explication à ce problème. En effet, on observe des réflexions systématiquement éteintes qui ne sont compatibles avec aucun groupe d'espace, *fig.III.10.a*. Si on superpose les deux domaines D_I et D_{II} , images l'une de l'autre par une rotation de 180° autour de l'axe $[101]$, on va créer des extinctions « anormales » pour un cristal lesquelles doubleront le paramètre c , *fig.III.10*. Le monocristal sélectionné est donc en fait constitué de deux domaines superposés de paramètres de maille $a=15.0502(7)\text{\AA}$, $b=23.608(1)\text{\AA}$, $c=7.55322(5)\text{\AA}$, $\beta=101.56(2)^\circ$. On retrouve, par conséquent, les paramètres de maille observés au MET. En effet, la zone étudiée est beaucoup plus petite au MET qu'en diffraction X (quelques centaines de nm à comparer à quelques centaines de μm). Il est par conséquent statistiquement beaucoup plus probable d'observer plusieurs domaines en diffraction X qu'en MET. Pour tenir compte de ce doublement de paramètre c ,

une première matrice de passage a été introduite : $\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_II = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$. La matrice de

macle reliant les deux individus a été ensuite insérée : $\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_II = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$. La

superposition de ces deux individus a une répercussion au niveau du doublement du paramètre de maille, mais également au niveau des intensités de diffraction puisque pour certaines réflexions, l'intensité recueillie est en fait la somme des contributions de chaque domaine :

$$I_{\text{mesurée}} = v I(hkl)_I + (1-v) I(hkl)_{II}$$

où v est le taux de macle défini par $\frac{V_I}{V_I + V_{II}}$; V_I est le volume I , V_{II} le volume II et les

indices de Miller déduits en appliquant la matrice de macle. Le programme JANA2006 permet de différencier les réflexions du domaine I , du domaine II et la superposition de celles-ci constituant ainsi le domaine $I+II$. En considérant cette macle, les niveaux de R diminuent aux valeurs :

$$R_{\text{obs}}=0.0645, R_{\text{wobs}}=0.0833, R_{\text{all}}=0.2007, R_{\text{wall}}=0.0929$$

pour 369 paramètres et 7034 réflexions

Le taux de macle converge vers 0.399(1), indiquant que le cristal étudié est en fait constitué de 60% du domaine I et 40% du domaine II .

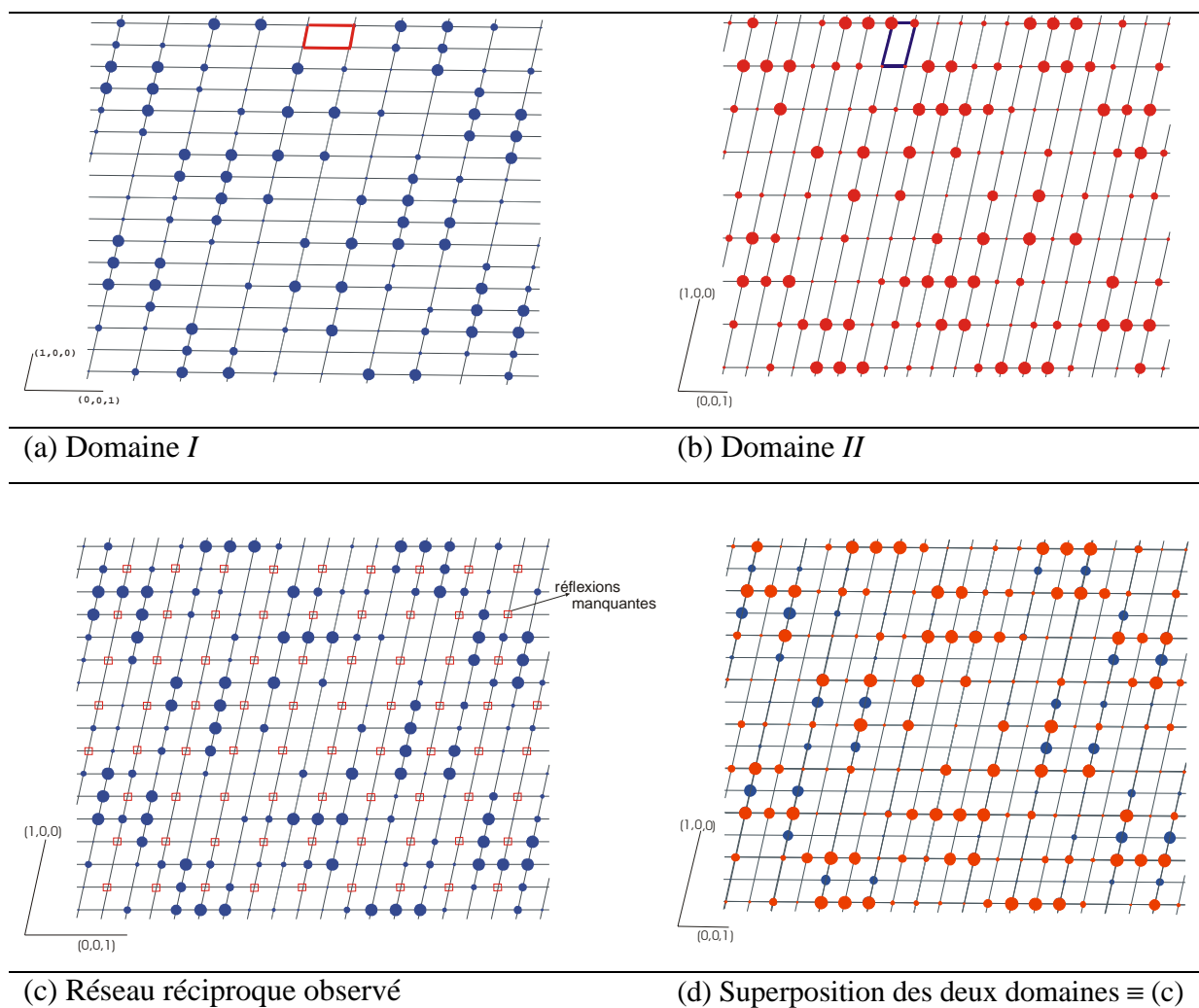


Figure III.10. : Représentation du réseau réciproque du domaine I (a), du domaine II (b), de la maille $a=15.0502(7)\text{\AA}$, $b=23.608(1)\text{\AA}$, $c=15.0629(7)\text{\AA}$, $\beta=101.559(2)^\circ$ (c) et superposition des domaines I et II (d) \equiv (c)

Pour vérifier que le cristal isolé correspond bien à la forme β , nous avons calculé un diffractogramme théorique et confronté ce dernier avec ceux effectués à température ambiante et *in situ* à 420°C , fig.III.11. Ils sont identiques et permettent de conclure que nous sommes bien en présence d'un cristal de la forme β stabilisée à température ambiante.

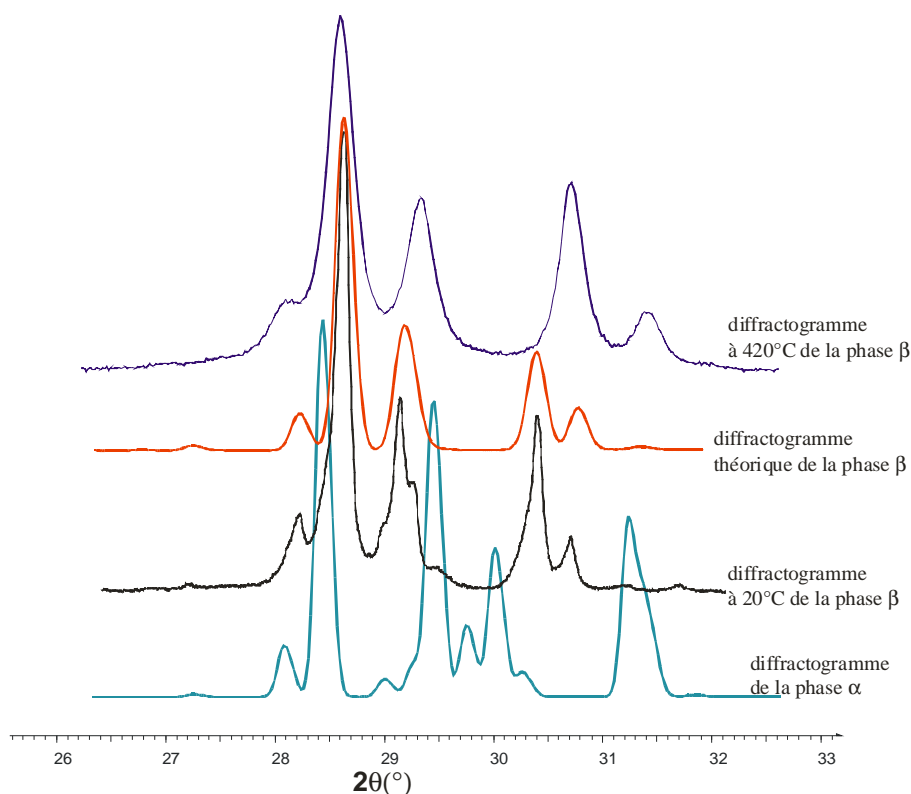


Figure III.11. : Comparaison des diffractogrammes ($26.5^\circ < 2\theta(^\circ) < 32^\circ$) à 420°C , théorique (calculé à partir de la structure cristalline), à température ambiante de la phase β et du diffractogramme de la phase α .

Une autre information, déjà évoquée en microscopie électronique, est confirmée par l'examen critique du réseau réciproque. En effet, selon la direction b^* , les intensités de diffraction des strates $k=4n$ sont très fortes, les strates $k=4n+1$ sont très faibles et les strates $k=4n+2$ sont quasiment nulles. Le réseau réciproque de la phase β peut être donc décrit comme celui d'une phase modulée. Les réflexions les plus fortes peuvent être considérées comme des réflexions dites « fondamentales », les strates $k=4n+1$ avec des intensités beaucoup plus faibles comportant des réflexions « satellites » du premier ordre et finalement les strates $k=4n+2$ contenant des réflexions « satellites » du second ordre. On serait alors en présence d'une structure modulée commensurable avec un vecteur de modulation $q^* = \frac{1}{4}b^*$. Pour bien comprendre ce phénomène de modulation, nous avons indexé dans un premier temps le réseau réciproque en 3 dimensions, *fig.III.12*. Par la suite, nous l'indexerons de nouveau dans le formalisme des super-espaces à 4 dimensions (*cf. fig.III.17*).

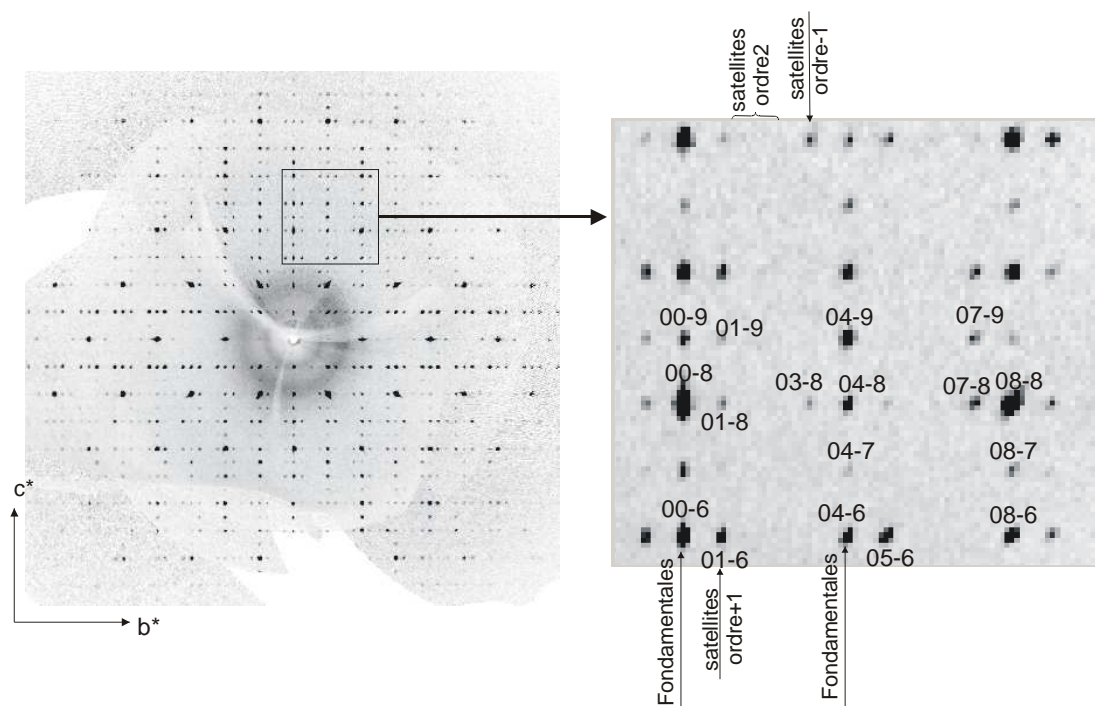


Figure III.12. : Reconstruction du réseau réciproque 0kl de la phase β et agrandissement d'une zone du réseau réciproque indexé en 3D.

Des notions succinctes sur le formalisme 4D sont apportées ensuite pour mieux comprendre l'affinement structural qui va suivre.

① Notions sur les espaces à quatre dimensions

Certaines structures cristallines se caractérisent par un réseau réciproque difficilement descriptible par un réseau réciproque tridimensionnel classique. L'ensemble des réflexions ne peut s'indexer à l'aide d'un seul vecteur de diffusion $s_0 = ha^* + kb^* + lc^*$ (h, k, l entiers). Seule une partie des réflexions suit cette description : elles sont appelées réflexions fondamentales. Les autres, non prises en compte, constituant les réflexions dites satellites. Ces cristaux possèdent une structure que l'on qualifie de modulée. La description de ces cristaux peut donc se faire en les considérant comme une structure moyenne classique à laquelle se rajoute une petite perturbation périodique de la structure atomique, avec une période qui n'est pas celle du réseau élémentaire. Cette modulation se fait avec une période définie et dans le cas où celle-ci n'est pas rationnelle avec le réseau initial, le cristal est alors dit incommensurable. Dans le cas contraire (phase commensurable), l'étude de la phase modulée peut aussi se faire en utilisant une grande maille (surstructure classique) qui correspond à la plus petite période commune

entre le réseau de base et la modulation. Un vecteur de base supplémentaire (=vecteur de modulation) est donc nécessaire pour rendre compte des réflexions satellites. Par extension, l'ensemble des nœuds du réseau réciproque se décrit à partir d'une base comportant quatre vecteurs. Or, quatre vecteurs réciproques ne peuvent être trouvés dans l'espace à trois dimensions. Toutefois, le formalisme de super espace, introduit dans les années 1970 pour la description des cristaux dits « aperiodiques » tels que les structures modulées et les quasi cristaux [De Wolf 1974, Yamamoto 1985, Perez-Mato 1987, Van Smaalen 1995, Withers 1998], explique les réflexions satellites en considérant que les nœuds d'un réseau de dimension 4 (\mathcal{R}_4^*) se projettent orthogonalement sur l'espace réel à trois dimensions \mathcal{R}_3^* (figure III.13). L'introduction d'une dimension supplémentaire permet de définir l'espace direct \mathcal{R}_4 dans lequel la quatrième dimension (x_4) est orthogonale à \mathcal{R}_3 (dimension de la modulation). Ce dernier est généré de façon à ce que les réflexions fondamentales soient confondues avec leurs projections et que les réflexions satellites soient les projections des nœuds du réseau réciproque 4D sur le réseau réciproque tridimensionnel (Figure III.13., $b_i^* = i^{\text{ème}}$ vecteur de base de la structure moyenne ($i=1$ à 3) et a_i^* le $i^{\text{ème}}$ vecteur de base du réseau 4D ; par définition, $b_i^* = a_i^*$ pour $i=1$ à 3, et $a_4^* = q^* + e_4^*$, e_4^* étant un vecteur unitaire perpendiculaire à \mathcal{R}_3). Dans cette description, le diagramme de diffraction s'indexe alors avec quatre indices entiers h, k, l, m . Le vecteur de diffusion s'écrit alors $s = ha^* + kb^* + lc^* + mq^*$ où q^* est le vecteur de modulation et m l'ordre des satellites. L'expression de s peut s'écrire par conséquent à l'aide du vecteur de diffusion s_0 relatif à la structure de base, la relation est donc : $s = s_0 + mq^*$, qui éclaire le concept de perturbation périodique (mq^*) appliquée à la structure moyenne (s_0).

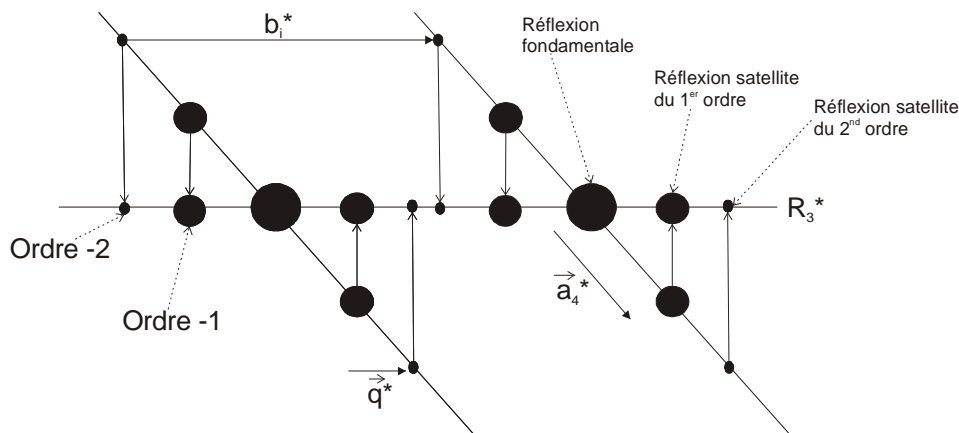


Figure III.13. : Représentation symbolique du formalisme 4D pour une phase modulée incommensurable.

Les fonctions de modulation atomique, que l'on notera FMA, peuvent être de déplacement et/ou d'occupation. Dans le cas d'une modulation de déplacement, chaque atome du cristal modulé sera alors représenté dans \mathcal{R}^4 comme la perturbation d'un objet à une dimension, c'est-à-dire dans le cas d'une modulation displacive monodimensionnelle, symbolisée par une corde ondulée, *fig.III.14*.

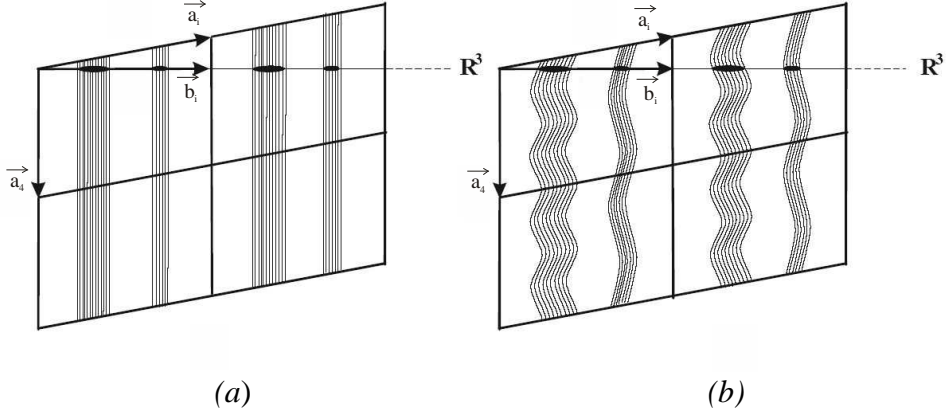


Figure III.14. : Représentation de la densité électronique 4D. Les cordes ondulées représentent les atomes dans \mathcal{R}^4 alors que les renforcements représentant l'espace physique \mathcal{R}^3 indiquent la position atomique des atomes réels (a) cristal normal (b) structure avec une modulation displacive unidimensionnelle.

La *figure III.15* représente un exemple simple de structure *avec* et *sans* modulation de déplacement. La position de l'atome j de coordonnées (x, y, z) est décrite dans la structure de base, dans la maille repérée par le vecteur de réseau n , par :

$$r_0(n, j) = n + r_j$$

La position de cet atome dans la structure modulée est donnée par :

$$r(n, j) = \underbrace{n + r_j}_{\substack{r_0(n, j) \\ \text{position moyenne}}} + \underbrace{U_j \sin[2\pi q(n + r_j)]}_{\text{perturbation due à la modulation}}$$

où U_j , vecteur à trois composantes, est le vecteur polarisation pour la modulation du $j^{\text{ème}}$ atome et définit la FMA. Dans la structure modulée, la position réelle de l'atome est décrite à l'aide d'un vecteur $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}$ où \vec{u} représente le petit déplacement de l'atome par rapport à la position moyenne pour la maille n . Le terme « super espace » à 4 dimensions indique finalement une perturbation périodique (généralement faible) par rapport à une structure de base. Les modulations peuvent donc être des modulations :

» de position (c'est à dire que la position de l'atome dans la structure modulée est définie par sa position moyenne à laquelle est ajoutée une perturbation)

» d'occupation (c'est-à-dire qu'un site atomique est occupé de façon modulée)

>> d'agitation thermique (en effet, si l'environnement d'un atome est modulé, il est logique que l'agitation de cet atome soit affectée).

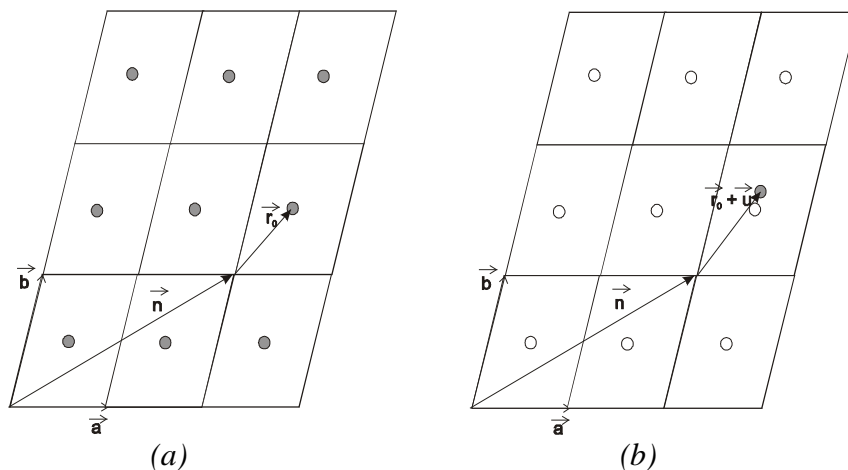


Figure III.15. : Représentation schématique d'une structure non modulée (a) et modulée (b).

Afin de résoudre la structure modulée, il convient, comme en 3 dimensions, de trouver les paramètres de maille et de les affiner. Comme nous l'avons vu sur la reconstruction de réseau réciproque (cf. fig.III.12), les réflexions $k=4n$ selon b sont très fortes correspondant à des réflexions fondamentales. On peut donc proposer, en première approximation, comme maille de base (a , $\frac{b}{4}$, c) qui se traduirait donc par $a=15.0501(5)\text{\AA}$, $b=5.9011(3)\text{\AA}$, $c=7.5322(5)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.56(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ et q^* le vecteur de modulation $q^*=0.25b^*$. Comme en 3 dimensions, il est nécessaire d'affiner les composantes des paramètres de maille du vecteur de modulation. Le logiciel APEX2 [Bruker 2004] n'étant pas encore adapté au formalisme des structures modulées, nous avons utilisé le logiciel NADA [Schönleber 2001] qui permet d'affiner les composantes des vecteurs de modulation à partir des positions angulaires des tâches de diffraction. La composante du vecteur q s'affine à $0.2338(3)$, une valeur non rationnelle indiquant le caractère incommensurable de la structure. Ce caractère incommensurable a été vérifié en zoomant sur une zone adéquate du réseau réciproque observée en MET. En effet, si la composante du vecteur de modulation était commensurable c'est-à-dire 0.25 , les satellites d'ordre $+2$ et -2 devraient être rigoureusement superposés ; ce qui n'est pas notre cas (fig.III.16.).

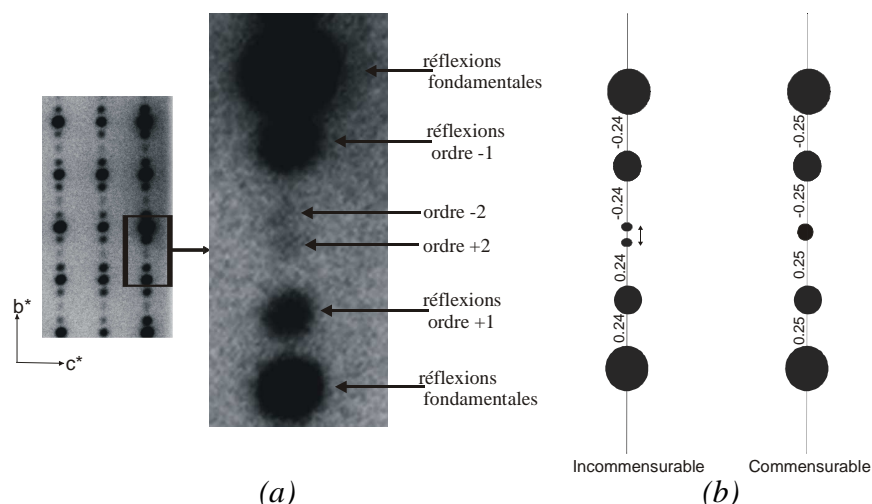


Figure III.16. : (a) Caractère incommensurable de la phase β observée sur cliché de diffraction électronique.

(b) Schéma de réflexions significatives de type incommensurable et commensurable respectivement avec des vecteurs de modulation $q^*=0.24b^*$ et $q^*=0.25b^*$.

Pour illustrer ce formalisme 4D, le réseau réciproque du cristal peut être indexé à l'aide des indices h, k, l et m , *fig.III.17. :*

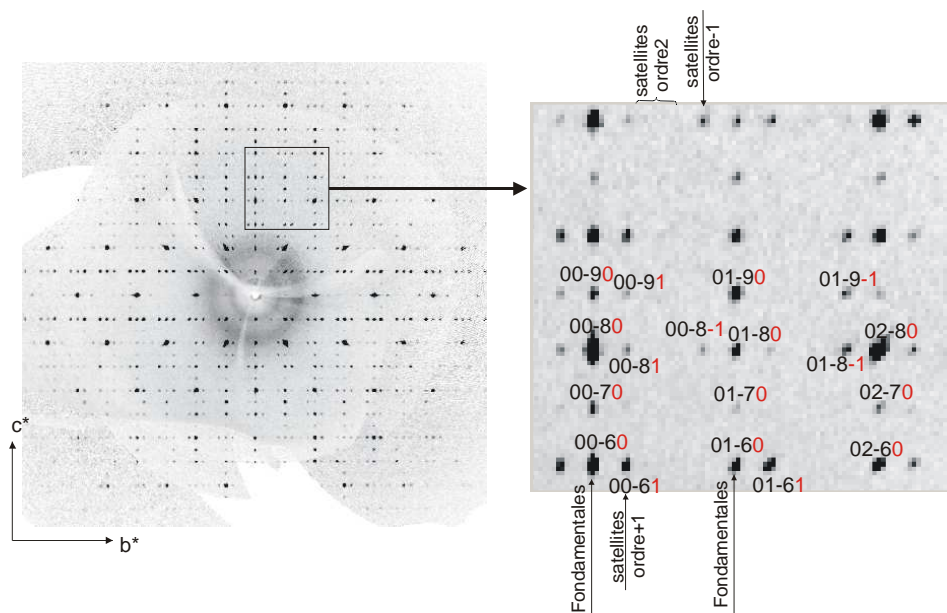


Figure III.17. : Représentation du réseau réciproque $0kl$ de la phase β et agrandissement d'une zone du réseau réciproque indexé en 4D.

La structure modulée a été résolue tout d'abord dans la maille moyenne en 3D ($a=15.0501(5)\text{\AA}$, $b=5.9011(3)\text{\AA}$, $c=7.5322(5)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.56(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$). Ensuite, lorsque la structure moyenne est correctement expliquée, nous avons introduit chaque perturbation périodique liée à la modulation.

→ Structure moyenne

Les groupes d'espace compatibles avec les extinctions observées sur les réflexions fondamentales sont $P2_1/m$ et $P2_1$ (seule la réflexion 010 viole la condition d'extinction avec un ratio $\frac{I}{\sigma(I)} \approx 5.6$). Après test des deux possibilités, $P2_1/m$ est finalement retenu pour la

structure moyenne. Le choix du super groupe d'espace ne peut pas être envisagé sur le seul examen des réflexions fondamentales. De la même façon qu'en 3D, des extinctions peuvent exister sur les réflexions satellites indiquant un glissement de $\frac{1}{2}$ sur la coordonnée supplémentaire x_4 . On définit donc le super-groupe d'espace à partir du groupe tridimensionnel, la composante du vecteur de modulation et finalement les glissements en 4D. Dans notre cas, les super-groupes d'espace possibles sont $P2_1/m (0\beta 0) 00$ ou $P2_1/m (0\beta 0) s0$. Après introduction des réflexions satellites, notre choix dans la résolution structurale de la phase β s'est porté sur le groupe de super espace centrosymétrique $\underbrace{P2_1/m}_1 \underbrace{(0\beta 0)}_2 \underbrace{s0}_3$. La

première partie (1) correspond aux composantes du supergroupe formant le groupe tridimensionnel $P2_1/m$. La deuxième partie (2) donne les composantes du vecteur de modulation $q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$ (ici, $\alpha=\gamma=0$). Enfin, la troisième partie (3) nous renseigne sur les translations dans \mathcal{R}_4 des éléments de symétrie 2_1 et m . La lettre s signifie que l'axe hélicoïdal 2_1 subit une translation de $000 \frac{1}{2}$ c'est-à-dire que la quatrième composante x_4 est translatée de $\frac{1}{2}$; le chiffre 0 indique que la composante translatrice associé au miroir m existe mais dépend de l'origine sélectionnée en x_4 .

Afin de localiser les atomes lourds Pb, Bi et V dans la maille de base, le programme SIR2002 [Burla 2003] a été utilisé mais la solution obtenue n'est pas très satisfaisante d'un point de vue facteur d'accord ($R \approx 28\%$). Souvenons nous à ce point que le cristal étudié est maclé et que SIR2002 n'en tient pas compte pour calculer ce facteur. Par contre, en considérant les effets de la macle c'est à dire le volume fractionnaire des deux domaines : les réflexions du domaine I , II et $I+II$, le programme JANA2006 indique une valeur intéressante $R \approx 12\%$. Après introduction des coefficients d'agitation thermique anisotropiques pour les atomes lourds plomb et bismuth, R diminue jusqu'à 5%.

A ce niveau de l'affinement, la principale difficulté est de localiser les groupements tétraédriques VO_4 . Ces derniers ont été considérés comme des groupes moléculaires rigides.

Cette méthode permet de réduire le nombre de paramètres dans l'affinement de la structure cristalline. Elle est particulièrement bien adaptée à ce type d'entités VO_4 qui est particulièrement rigide.

Afin de définir la position des oxygènes, une carte de Fourier différence autour du vanadium V(1) a été réalisée afin de définir la position des oxygènes. Nous avons considéré V(1) dans un cube $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}$ le long de l'axe (0, 0, 1) et on distingue deux configurations tétraédriques autour du vanadium V(1) symétriques par le miroir m , fig.III.18.

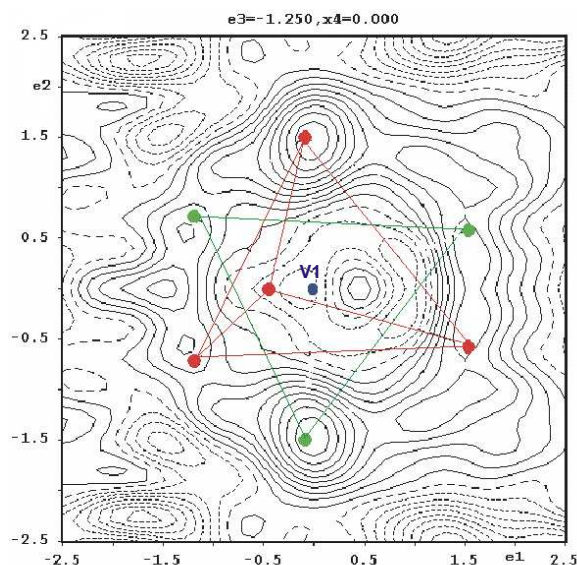


Figure III.18. : Cartes de Fourier différence autour du vanadium V1 et représentation des deux configurations tétraédriques

Pour le cas du vanadium V(2), un seul tétraèdre est observé le long de l'axe (1, 0, -1) et son symétrique est généré par le miroir m .

Après l'ajout de ces entités VO_4 , l'affinement des réflexions fondamentales nous donne en fin de cycles une excellente valeur $R \approx 0.036$.

→ Structure modulée

La structure de base ayant été correctement résolue ($R \approx 0.036$), il est donc nécessaire de prendre en compte les effets de la modulation en introduisant les réflexions satellites. 2145 réflexions du premier ordre sont observées, tandis que seulement 41 réflexions satellites du second ordre sur 36732 sont considérées comme observées avec un ratio $\frac{I}{\sigma(I)} \approx 3.2$. Après

examen des photos enregistrées, il s'avère que ces réflexions du second ordre sont en fait du bruit de fond illustrant un problème des détecteurs type CCD, c'est-à-dire une sous estimation de l'écart type de la mesure lors de l'intégration. Par conséquent, nous avons décidé de n'utiliser que les réflexions du premier ordre lors de l'affinement. Notons tout de même qu'en MET, celles-ci sont très faibles et donc difficiles à observer (*fig. III.16.*) malgré une interaction électron-matière environ 10^6 fois plus forte qu'avec les rayons X.

Une modulation de déplacement atomique a été introduite et cela conduit aux valeurs de R suivantes :

$$R_{\text{global}}=6.70 \quad R_{\text{fondamentales}}=3.73 \quad R_{\text{satellites}}=12.06$$

Tous les atomes (Pb, Bi, V et O) sont affectés par une fonction de modulation de déplacement qui peut se dessiner par une corde ondulée représentée ici pour les atomes des tétraèdres $O(\text{Bi, Pb})_4$ formant les doubles rubans, *fig. III.19.*

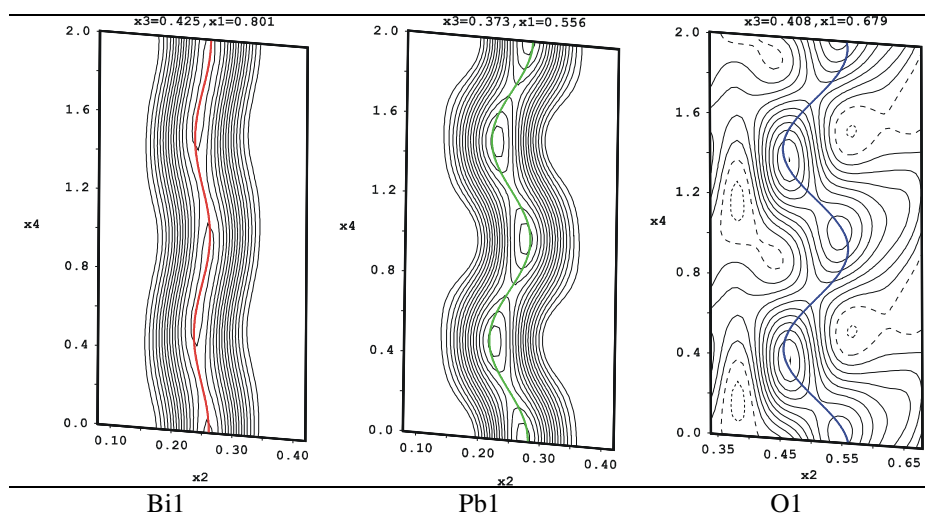


Figure III.19. : Cartes de Fourier observées autour des atomes Bi1, Pb1 et O1 (échelles $25e^-$ pour Pb1, Bi1 et $2e^-$ pour O1).

Cette fonction de modulation de déplacement des atomes affecte par conséquent les distances inter atomiques ; ces dernières fluctuent en fonction de la position t . Un exemple de variation des distances Bi(1)-O des tétraèdres $O(\text{Bi,Pb})_4$ est représenté sur la figure III.20. indiquant une évolution de 2.25 à 2.50 Å en fonction de la position t .

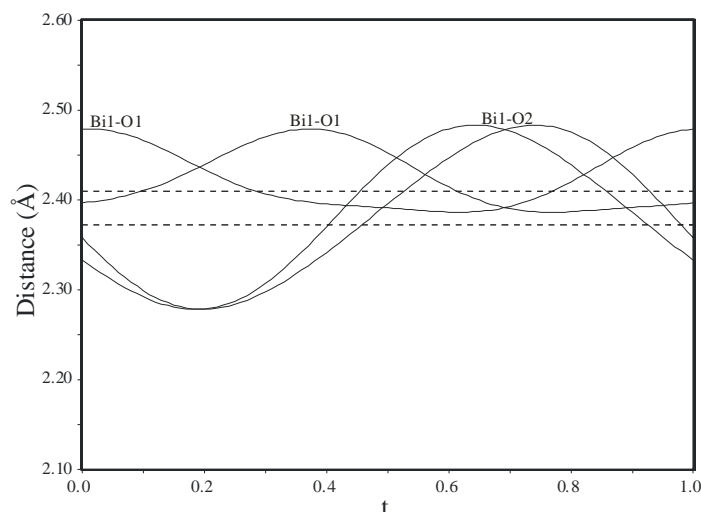


Figure III.20. : Variation des distances Bi(1)-O en fonction de la coordonnée interne t .

Dans la structure moyenne, l'environnement des tétraèdres VO_4 est désordonné dessinant plusieurs configurations, *fig.III.18*. Nous avons donc introduit une modulation d'occupation sur les blocs rigides VO_4 . Le modèle harmonique (modèle classique) donne une modulation d'occupation représentée figure *III.21.*, pour le tétraèdre V(1) O_4 . Il semblerait donc qu'il existe des zones où le tétraèdre est toujours occupé (avec un maximum pour $t \approx 0.44$) et des zones où il est toujours absent. Plutôt que d'utiliser un modèle harmonique, nous avons donc tenté d'utiliser un modèle de type créneau qui va permettre d'introduire une fonction discontinue mieux adaptée pour la description de ce type d'occupation.

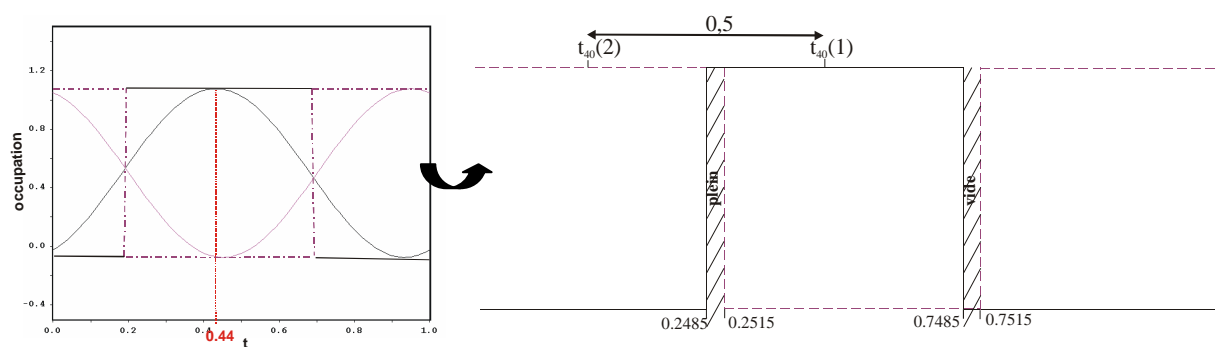


Figure III.21. : Variation des taux d'occupation en fonction de la coordonnée t et représentation schématique de cette variation par une fonction créneau de largeur 0.5

La fonction créneau, telle qu'elle est introduite dans le programme JANA2006, est définie par seulement deux paramètres à savoir la largeur du créneau (Δ) ainsi que le centre du segment créneau (x_{40}), *fig.III.22*.

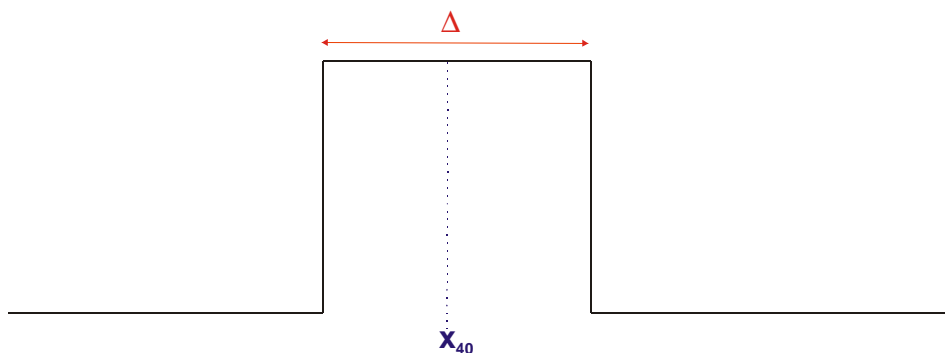


Figure III.22. : Schéma d'un créneau en fonction de la largeur du créneau Δ et le centre du segment créneau x_{40} .

Pour réaliser une complète séparation des deux positions VO_4 , la largeur du créneau Δ doit correspondre à 0.5 (c'est-à-dire 50% de pleine occupation, 50% d'absence d'occupation ; cette absence étant comblée par l'autre configuration du tétraèdre). Quelques contraintes doivent être par conséquent introduites dans le programme JANA2006. Pour le tétraèdre $V(1)O_4$, la fonction de modulation dans le modèle harmonique atteint son maximum pour $t_{40} \approx 0.44$, valeur qui correspond à la position centrale du créneau. Or, les graphes sont donnés avec une abscisse en t et pour définir la fonction créneau, une origine en x_4 doit être donnée. Pour cela, une relation simple existe entre x_4 et t :

$$x_4 = q \times r + t \quad \text{avec } q = \text{vecteur de modulation}$$

r = position de l'atome

t = coordonnée interne

Pour le tétraèdre $V(1)O_4$, $x_{40} = 0.2338 \times 0.25 + 0.44 \approx 0.4985$ car $V(1)$ est sur la position particulière $(0, \frac{1}{4}, 0)$. Un autre problème se pose : le « chevauchement » des créneaux. En effet, si un site est rempli, son symétrique est vide. Une équation doit être ajoutée pour éviter un chevauchement des différentes configurations (zone hachurée sur la figure III.21.). Le premier tétraèdre est décrit par un créneau centré en $x_4 = 0.4985$. Les positions équivalentes en 4 dimensions déduites du supergroupe d'espace sont (x_1, x_2, x_3, x_4) et $(x_1, \frac{1}{2} - x_2, x_3, \frac{1}{2} - x_4)$. Par conséquent, la deuxième configuration du tétraèdre $V(1)O_4$ déduite de la première est un créneau centré en $x_{40} = \frac{1}{2} - 0.4985 = 0.0015$.

La première position tétraédrique sera présente dans l'intervalle $[0.2485, 0.7485]$ et la seconde entre $[-0.2485, 0.2515]$, lesquels se chevauchent sur une courte zone $[0.2485, 0.2515]$ et laissent également une deuxième région vide sur l'espace $[0.7485, 0.7515]$, fig. III.22.

Pour éviter ces zones de « chevauchement », nous devons imposer la condition :

$$t_{40}(2) = t_{40}(1) - \frac{1}{2} \quad (1) \text{ (car la largeur du créneau vaut } \frac{1}{2}, \text{ cf. fig.III.21.)}$$

L'opérateur de symétrie s nous donne d'autre part :

$$x_{40}(2) = \frac{1}{2} - x_{40}(1)$$

$$\text{Or :} \quad x_{40}(1) = q \times r(1) + t_{40}(1) \quad \text{et} \quad x_{40}(2) = q \times r(2) + t_{40}(2)$$

$$\text{Soit :} \quad q \times r(2) + t_{40}(2) = \frac{1}{2} - q \times r(1) - t_{40}(1)$$

$$\text{En utilisant la condition (1), on a : } q \times r(2) + t_{40}(1) - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - q \times r(1) + t_{40}(1)$$

$$\text{Donc :} \quad t_{40}(1) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [q \times r(1) + q \times r(2)]$$

Dans notre cas, le vecteur de modulation possède une unique composante suivant l'axe b ce qui permet de simplifier l'équation :

$$[q \times r(1) + q \times r(2)] = [q_2 \times y(1) + q_2 \times y(2)] = [q_2 \times y(1) + \frac{1}{2} q_2 + q_2 \times y(1)]$$

$$\text{avec } y(2) = \frac{1}{2} - y(1)$$

$$q_2 \times y(2) = \frac{1}{2} q_2 + q_2 \times y(1)$$

$$\text{Soit :} \quad [q_2 \times y(1) + q_2 \times y(2)] = \frac{1}{2} q_2$$

$$\text{On doit donc introduire l'équation :} \quad t_{40}(1) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} q_2 \text{ pour le tétraèdre } V(1)O_4.$$

Le cas du tétraèdre $V(2)O_4$ est similaire : deux positions sont reliées par le miroir m . L'occupation est maximale pour $t \approx 0.70$ pour la première position du tétraèdre $V(2)O_4$, soit de la même façon que pour l'entité $V(1)O_4$:

$$x_{40} = q \times r + t = 0.2338 \times 0.25 + 0.70 = 0.0585 + 0.69 = 0.7485$$

et pour la seconde position :

$$x_{40} = q \times r + t = 0.2338 \times 0.25 + 0.19 = 0.0585 + 0.19 = 0.2485$$

Le miroir restreint les positions x_{40} aux valeurs 0.75 et 0.25.

Une fois ces équations introduites dans JANA2006, le modèle créneau nous donne les valeurs $R_{\text{final}}=0.0599$, $R_{\text{fondamentales}}=0.0381$, $R_{\text{satellites}}=0.0991$ pour 128 paramètres, alors que le modèle harmonique donne $R_{\text{final}}=0.0598$, $R_{\text{fondamentales}}=0.0381$, $R_{\text{satellites}}=0.0982$ pour 131 paramètres. On notera que le modèle créneau est plus simple à décrire que le modèle harmonique et il a donc été retenu pour la suite de l'affinement. Comme indiqué précédemment, l'environnement des atomes affectés d'une modulation de déplacement atomique varie en fonction de t . Cette variation entraîne une modulation d'agitation thermique. Une fois celle-ci introduite, l'affinement converge finalement vers : $R_{\text{final}}=0.0362$,

$R_{\text{fondamentales}}=0.0307$ et $R_{\text{satellites}}=0.0459$. Les données cristallographiques et les positions atomiques sont résumées en *annexe III*.

L'affinement en quatre dimensions permet de réaliser une meilleure description structurale et de réduire considérablement le nombre de paramètres par rapport à une approche 3D, 188 paramètres en 4D au lieu de 369 en 3D, toutes deux résolues en *Rigid Body*. Cette réduction du nombre de paramètres fait diminuer les corrélations entre les paramètres atomiques qui perturbent l'affinement « classique » dans la grande maille.

Comme pour la phase α , la structure $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ se décrit par des tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}, \text{Pb})_4$ partageant des arêtes Bi-Bi et formant ainsi des dimères $\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_4$. Les atomes d'oxygène au centre de ces tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}_2\text{Pb}_2)$ sont affectés par la modulation de déplacement et dessinent une corde ondulée, *fig.III.23*. Ces dimères développent parallèlement à l'axe b des rubans infinis par mise en commun d'arêtes Bi-Pb. Les rubans s'entourent de six tétraèdres VO_4 ; on remarque que l'orientation de ces tétraèdres est influencée par l'affinement en fonction créneau, *fig.III.24*. L'orientation des tétraèdres est guidée par cette fonction puisque par succession de 4 tétraèdres, on retrouve le dessin du créneau.

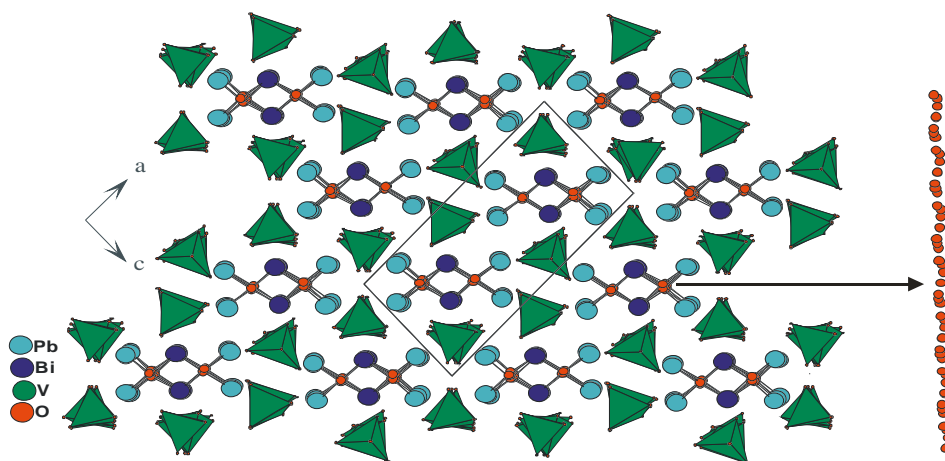


Figure III.23. : Projection (010) de la structure $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$; modulation de déplacement des oxygènes liés aux chaînes $\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_4$ décrivant une corde ondulée.

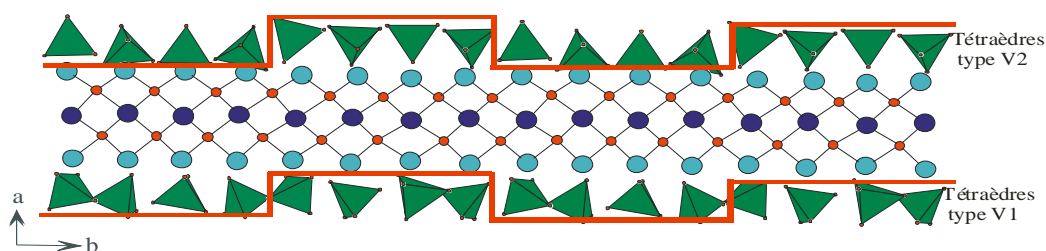


Figure III.24. : Représentation des chaînes $O_2Bi_2Pb_4$ entourées de tétraèdres VO_4 dessinant la fonction crêteau.

La structure de la phase β a donc été résolue à l'ambiante dans un formalisme 4D. Pour comprendre la séquence de transitions de phase, il nous reste à caractériser précisément la phase δ . Or, celle-ci ne semble pas se conserver à température ambiante ni par trempe à l'air, ni par refroidissement lent. Des substitutions ont donc été envisagées afin de tenter de stabiliser la forme δ et ainsi vérifier la structure sur monocristal. Ces substitutions seront un point essentiel à l'investigation de nouvelles phases.

III.5. Solutions solides.

Nous avons réalisé diverses substitutions sur le site du vanadium et du plomb afin de stabiliser les différentes formes restantes de Pb_2BiVO_6 à température ambiante et également pour comprendre la séquence de transitions de phase. L'existence de solutions solides a été mise en évidence pour tous les substituants testés (Mn, P, Cr) ainsi que leurs limites déterminées par diffraction des rayons X sur poudre. L'effet de la substitution sur les domaines de stabilité en température des différentes variétés polymorphiques de Pb_2BiVO_6 est vérifié par thermodiffraction X. Lors de la substitution du vanadium par le manganèse et le phosphore, et grâce à la synthèse de monocristaux de bonne qualité, nous avons mis en évidence deux nouvelles phases α' et δ' étroitement reliées respectivement aux formes α et δ . Par contre, pour les composés dopés au chrome et au manganèse respectivement sur les sites du vanadium et du plomb, nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux suffisamment corrects pour mener à bien une résolution structurale.

III.5.1. $Pb_2BiV_{1-x}Mn_xO_{6\pm y}$

La substitution du vanadium par le manganèse a permis d'observer un domaine de solution solide dérivé de Pb_2BiVO_6 jusqu'à la composition $x \leq 0.09$. Au-delà de cette limite, un mélange, que nous ne sommes pas parvenus à identifier, a été obtenu.

Le thermodiffractogramme nous montre un comportement analogue au composé non substitué. La phase β est observée entre 350°C et 410°C. La phase α est retrouvée à température ambiante.

Des cristaux ont été synthétisés à partir de la poudre de composition nominale $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$ de la même manière que pour α - Pb_2BiVO_6 . Un cristal jaune en forme d'aiguille a été isolé et les intensités diffractées mesurées sur le diffractomètre Bruker SMART CCD 1000 (conditions expérimentales reportées en **annexe III**). Une maille monoclinique de paramètres $a=7.684(3)\text{\AA}$, $b=5.822(3)\text{\AA}$, $c=14.708(6)\text{\AA}$, $\beta=100.92(1)^\circ$ est trouvée. Sur la strate $0k0$, seules les réflexions $k=2n$ sont observées, compatibles avec les groupes d'espace $P2_1$ et $P2_1/m$. Les groupes centrosymétrique et non centrosymétrique ont été testés et $P2_1/m$ est finalement retenu. Les six atomes lourds sont localisés à l'aide de la fonction de Patterson tandis que la succession des calculs de Fourier différence a révélé la position des atomes légers.

Quelques tâches de diffraction correspondant vraisemblablement à une surstructure ont été observées. Ces spots de surstructure impliquent une multiplication par 2 du paramètre a et par 4 du paramètre b , mais ne sont pas en nombre suffisant pour pouvoir en tenir compte dans un affinement (seules 40 réflexions correspondant à la surstructure ont un rapport intensité/erreur supérieur à 3). Nous sommes conscients que les vrais paramètres de maille sont $2a$, $4b$, c et le groupe d'espace s'avérerait non centrosymétrique [Evans 2002] puisque cette forme dérive de la phase α , conformément à l'explication qui suit.

Les paramètres de maille sont semblables à ceux identifiés en microscopie électronique sur un cristallite de la phase β - Pb_2BiVO_6 (cf. III.4.2). En première hypothèse, elle aurait pu être attribuée à une sous maille de la forme β du composé étudié. La comparaison des diffractogrammes théoriques α' et β (calculés à partir des structures affinées sur monocristal) avec le diffractogramme expérimental de la phase α , lève toute ambiguïté, *figure III.25.* : nous sommes bien en présence d'un cristal de la forme basse température α appelée α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$ qui n'est en aucun cas la phase α' décrite par Mizrahi [1995].

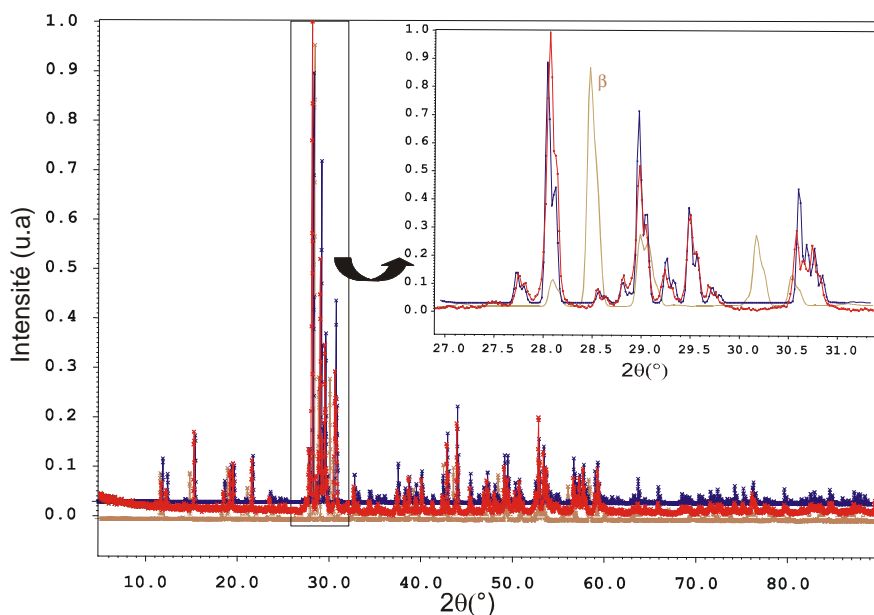


Figure III.25. : Comparaison entre les diffractogrammes simulés à partir des structures cristallines α' (en bleu) et β , et le diffractogramme de la phase α (en rouge); agrandissement du domaine $26,5^\circ < 2\theta < 31,5^\circ$.

La structure que l'on a baptisé α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$, peut se décrire de façon identique aux structures de α , β et δ - Pb_2BiVO_6 [Evans 2002]. Les tétraèdres OBi_2Pb_2 partagent des arêtes Bi-Bi pour former des dimères $O_2Bi_2Pb_4$. Ces dimères développent une chaîne le long de l'axe b par partage d'arêtes Bi-Pb. Deux types de tétraèdres indépendants MO_4 ($M=V, Mn$) complètent la description. La présence de manganèse a été confirmée par analyses EDS, du cristal étudié en diffraction X, sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5300. L'occupation du manganèse a été testée sur les deux sites M et l'affinement a convergé vers un site mixte tétraédrique ($V(1), Mn(1)O_4$) et un site unique $V(2)O_4$. Pour $V(1)$ comme pour $V(2)$, deux configurations de tétraèdres sont à considérer occupées chacune statistiquement à 50%, *fig.III.26*. Deux types de tétraèdres se forment ; le premier autour $V(2)$ dont l'oxygène O21 est fixe et deux suites distinctes O22-O23-O24, occupés une fois sur deux. Le second type de tétraèdre possède un site mixte $V(1)/Mn(1)$ et présente également un désordre oxygéné, traduit par un oxygène O11 fixe et trois positions O12, O13 et O14 avec des taux d'occupation de 0.5. L'oxygène O21 est lié aux atomes de plomb Pb1 et Pb2 tandis que O11 est attaché à Pb3. Ce type de désordre d'orientation est souvent observé pour les composés phosphates et se rencontre par exemple dans les structures $Pb_2BiO_2PO_4$ [Mizrahi 1997], $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$ [Giraud 2000], $Bi_2PbMnO_4(PO_4)_2$ [Cousin 2002] et $Bi_{-3}Cd_{-3.72}M_{-1.28}O_5(PO_4)_3$ [Colmont 2003]. Les désordres dans les tétraèdres peuvent être attribués à la coordination particulière des atomes de plomb et de bismuth : Bi1 et Bi2 sont de

coordination 6 où quatre oxygènes ont un taux d'occupation de 1 et deux oxygènes occupés à 0.5 ; Pb1 et Pb4 ont une coordination moyenne de 6, et 5 pour Pb2 et Pb3.

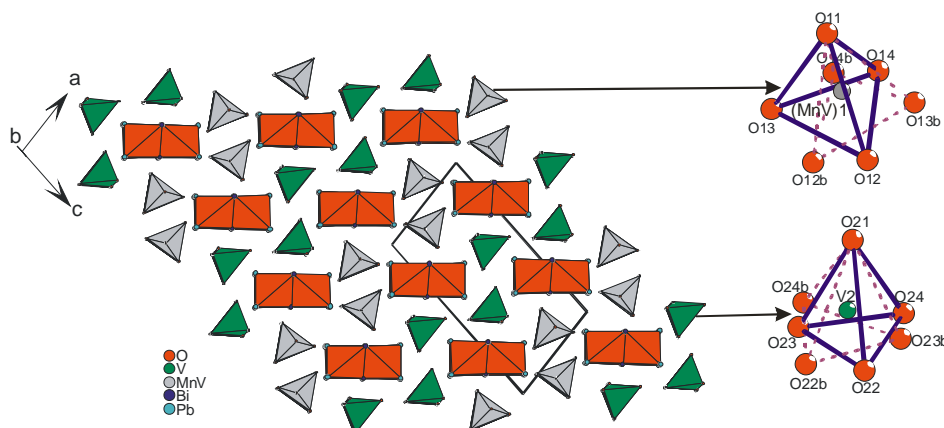


Figure III.26. : Projection (010) de la structure α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$ par des tétraèdres $O(Bi,Pb)_4$ et deux configurations tétraédriques $(V(1), Mn(1))O_4$ et $V(2)O_4$.

Au vu des paramètres de maille de cette structure ($a=7.684(3)\text{\AA}$, $b=5.822(3)\text{\AA}$, $c=14.708(6)\text{\AA}$, $\beta=100.92(1)^\circ$), elle peut se décrire par la convention [Colmont 2003] décrite dans la famille M_2BiXO_6 ($M=Mg, Ca, Cu, Cd, Pb$; $X=V, P$) [Huang 1993 ; Radosavljevic 1997, 1998, 1999, 2000 ; Ketatni 2000] avec une maille orthorhombique $a_o \approx 11.5\text{\AA}$, c'est-à-dire deux fois la distance entre deux rubans $O_2Bi_2M_4$, $b_o \approx 5.5\text{\AA}$ l'épaisseur d'un ruban infini dans une direction et $c_o \approx 7.5\text{\AA}$ correspondant à la translation d'une partie des tétraèdres XO_4 , *fig.III.27*. Bien que ces dimensions de maille puissent être identifiées dans la structure de notre composé substitué à température ambiante, le caractère orthorhombique n'est pas gardé et le type de translation (semblable à) c_o ne peut être appliqué aux tétraèdres VO_4 . L'exception précédente indique une sous maille orthorhombique mais la symétrie ne s'adapte pas et elle est abaissée à celle d'une maille monoclinique.

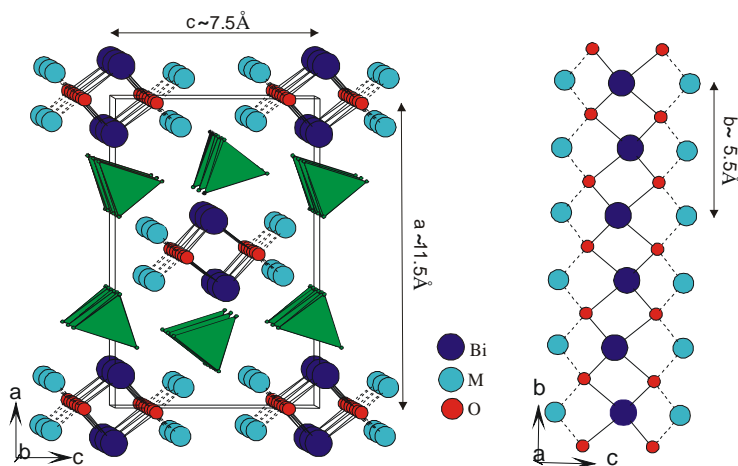


Figure III.27. : Représentation de la famille M_2BiXO_6 ($M=Mg, Ca, Cu, Cd, Pb$; $X=P, V$)

III.5.2. $Pb_2BiV_{1-x}P_xO_6$

Les compositions $Pb_2BiV_{1-x}P_xO_6$ ont été synthétisées dans l'intervalle $0 \leq x \leq 1$, par pas 0.02 jusqu'à $x=0.2$ et par pas de 0.1 jusqu'à $x=1$. A température ambiante et après trempe à l'air à 700°C , les diffractogrammes des échantillons sont identiques à la phase α - Pb_2BiVO_6 jusqu'à $x=0.15$.

Pour $x=0.06$, l'évolution thermique est identique à celle de la phase non substituée. La phase α est conservée par trempe à l'air à 700°C ou refroidissement lent.

A partir de $x=0.10$ (c'est-à-dire $Pb_2BiV_{0.90}P_{0.10}O_6$), la séquence de transition se simplifie : $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$ au chauffage. La forme δ est observée au dessus de 450°C et se transforme en α par trempe à l'air.

Pour la composition $x=0.15$, la séquence est encore simplifiée au chauffage par une unique transition $\alpha \rightarrow \delta$ à 180°C (figure III.28.). Après un refroidissement lent, $15^\circ\text{C}/\text{heure}$, la forme δ se transforme en une configuration voisine appelée δ' , laquelle est préservée à température ambiante et par conséquent peut être caractérisée structuralement.

Pour les compositions $x=0.16$ et $x=0.18$, un mélange des formes α et δ' est observé.

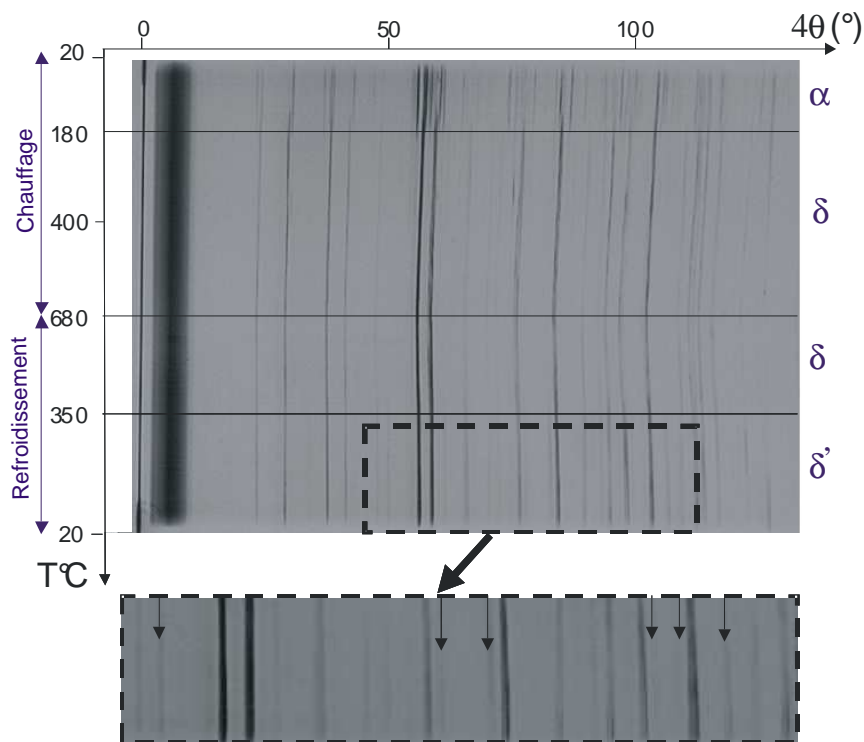


Figure III.28. : Film Guinier Lenné de $Pb_2BiV_{0.85}P_{0.15}O_6$ et agrandissement de la zone relative à δ' : les flèches permettent de visualiser les raies supplémentaires par rapport à δ .

Cette phase originale δ' stable à température ambiante peut être déterminée sur monocristal. Ainsi, des cristaux de composition nominale initiale $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.85}\text{P}_{0.15}\text{O}_6$ ont été préparés par refroidissement lent ($5^\circ\text{C}/\text{heure}$). Un cristal jaune de dimensions approximatives $0.06 \times 0.03 \times 0.015$ mm a été isolé, *fig. III.29*. La structure a été résolue à partir d'informations obtenues à l'aide du diffractomètre Bruker SMART CCD 1000 avec les conditions définies en annexe III. Les paramètres de maille affinés dans la symétrie orthorhombique ($a=5.922(1)\text{\AA}$, $b=18.395(5)\text{\AA}$, $c=11.864(3)\text{\AA}$) sont étroitement reliés à ceux de la phase $\delta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ déterminés par Evans [2002], toutefois le paramètre b est doublé.

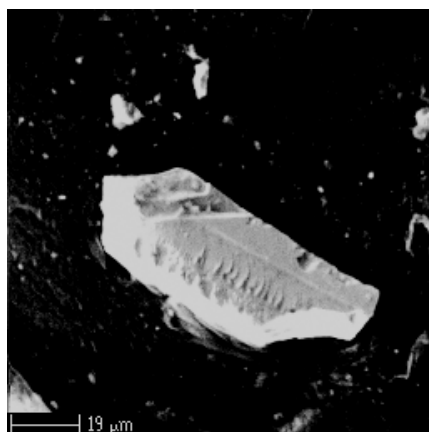


Figure III.29. : Photo du cristal de composition $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.84}\text{P}_{0.16}\text{O}_6$

Des analyses ont été effectuées sur le même cristal que celui étudié en diffraction X, de composition nominale $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.85}\text{P}_{0.15}\text{O}_6$ à l'aide d'une microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) donnant accès aux compositions élémentaires chimiques. Cette microanalyse élémentaire a été effectuée à l'aide d'une microsonde Camebax-Microbeam (1SI-2S2) et repose sur la détection des rayons X réémis lorsqu'un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon. Le système de détection WDS (Wavelength dispersive Spectroscopy) permet d'obtenir par calibration sur des standards une quantification absolue avec une erreur relative de 2%. Les études réalisées avec cette microsonde ont permis de doser de manière absolue les éléments présents dans le cristal mais également d'obtenir des images en contraste de composition grâce à la détection des électrons rétrodiffusés. Les cristaux analyseurs utilisés sont respectivement : le pentaerythrite (PET) pour la raie $\text{M}\alpha$ du plomb et du bismuth, le thallium biphtalate (TAP) pour la $\text{K}\alpha$ du phosphore, le lithium fluoride (LiF) pour la $\text{K}\alpha$ du vanadium, et les standards qui ont permis de calibrer sont respectivement l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , une apatite $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ et la vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Vingt pointés ont été réalisés sur ce cristal et ont montré l'homogénéité de l'échantillon avec des rapports atomiques moyens : $\text{Pb}/\text{Bi} \approx 2$, $\text{Bi}/(\text{V}+\text{P}) \approx 1$ et $\text{V}/\text{P} \approx 5.2$. La

composition identifiée du cristal est donc δ' - $Pb_2Bi(V_{0.84}P_{0.16})O_6$. Dans l'affinement, le rapport V/P a été fixé à cette valeur.

La structure du cristal δ' - $Pb_2Bi(V_{0.84}P_{0.16})O_6$ de maille orthorhombique peut être décrite par la convention définie pour les oxophosphates M_2BiPO_6 [Abraham 2002], c'est-à-dire par la séquence D/D qui correspond à une succession de doubles rubans suivant l'axe b qui se développent infiniment le long de l'axe a , *fig.III.30*. Ces rubans se construisent à l'aide de tétraèdres $O(Bi, Pb)_4$ et sont entourés par six groupements phospho-vanadates.

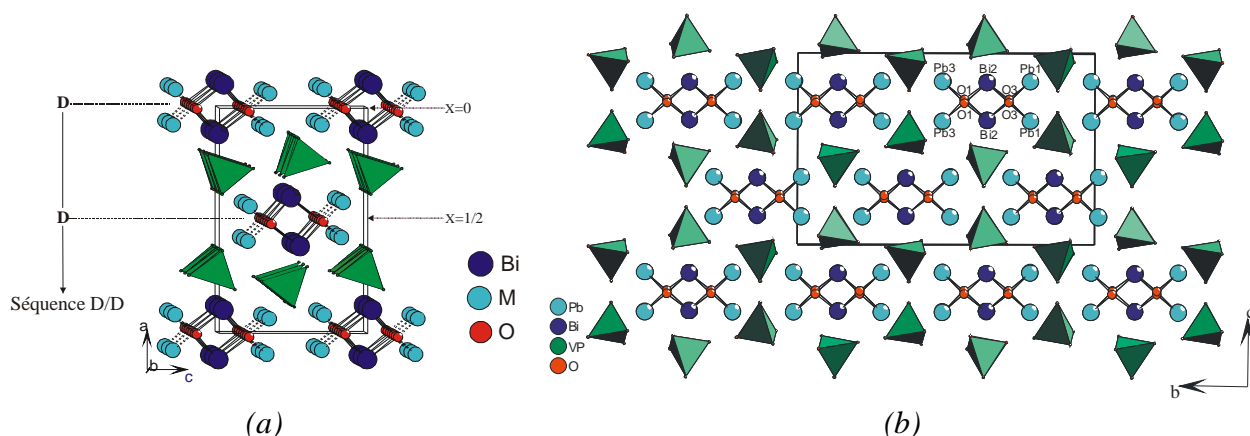


Figure III.30. : (a) Description d'une séquence D/D des structures M_2BiPO_6 projetées suivant l'axe b

(b) Projection (100) de la structure δ' - $Pb_2BiV_{0.84}P_{0.16}O_6$.

Comme décrit précédemment dans la forme basse température α - Pb_2BiVO_6 , les rubans infinis ($O_2Bi_2Pb_4$) sont construits par des tétraèdres $O1(2Bi_2\ 2Pb_3)$ et $O3(2Bi_2\ 2Pb_1)$, partageant des arêtes Bi-Bi. Des tétraèdres $(V, P)O_4$ enferment ces chaînes et chaque atome de plomb, Pb_1 et Pb_3 , est impliqué respectivement avec quatre et trois voisins $(V, P)O_4$: Pb_1 vers chaque sommet de ces derniers, Pb_3 vers une arête et deux vers un sommet. L'atome central Bi_2 est engagé avec deux groupes phospho-vanadates et chaque bismuth vers chaque sommet des tétraèdres. La description peut toutefois être approfondie. En utilisant la formule de Pauling permettant de calculer le rapport ionique à partir des différences d'électronégativité dans les tables de Allred et Rochow [1958], on arrive aux charges +1.23, +1.73, +3.25 et +2.05 respectivement pour les atomes Pb, Bi, V et P. Les différents atomes d'oxygène possèdent dans ce cas une charge de -1,21 apportant l'électroneutralité. En utilisant ces valeurs, les positions des paires libres pour les trois atomes ont été calculées et sont répertoriées dans le tableau III.3. Elles sont représentées sur la figure III.31.

L'atome de bismuth se trouve au centre d'une pyramide à base rectangulaire déformée dont la base est formée d'oxygènes $2 \times O1$ et $2 \times O3$, avec des distances comprises entre 2,23(2) à 2,49(2)Å. La paire libre écarte l'oxygène O4 du sommet de la pyramide ce qui provoque la déformation. Autour du plomb Pb1, le polyèdre de coordination peut être décrit par un octaèdre distordu dont les oxygènes O2, $2 \times O3$ et O5 forment la base. L'atome Pb3 est entouré par six oxygènes dessinant également un octaèdre dont la base est constituée de O1, O2, O4 et O6 et les sommets sont occupés de O1 et O4.

Tableau III.3. : Positions des paires libres dans δ' - $Pb_2BiV_{0.84}P_{0.16}O_6$.

Atome-L	x	y	z	$d_{noyau-L}$
Pb1	0.763	0.314	0.375	0.650
Bi2	0.191	0.132	0.406	0.746
Pb3	0.229	0.963	0.111	0.624

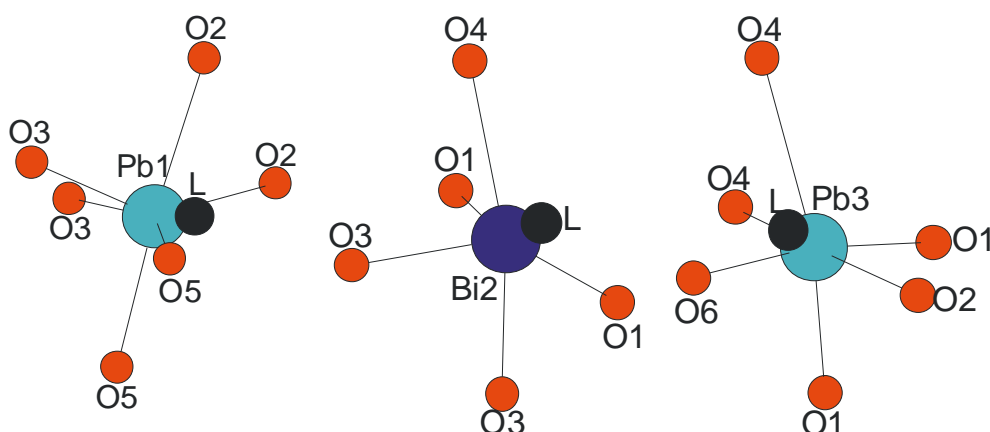


Figure III.31. : Positions des paires libres associées aux cations dans la structure δ' - $Pb_2BiV_{0.84}P_{0.16}O_6$

Nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau polymorphisme δ' pour une phase substituée au phosphore. Nous nous sommes par la suite intéressés plus particulièrement à cette substitution du vanadium par le phosphore en étudiant l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de phosphore. Quatre domaines sont clairement identifiables :

(1) α , (2) $\alpha+\delta'$, (3) δ' , (4) δ - Pb_2BiPO_6 représentés sur la figure III.32.

La forme α est retrouvée jusqu'à une composition $x=0,16$ puis un mélange (α , δ') est observé jusqu'à un taux $x=0,20$. La phase δ' est ensuite conservée jusqu'à 0,60 et enfin δ - Pb_2BiPO_6 . La dernière partie de courbe est affinée dans la maille orthorhombique de

Pb_2BiPO_6 avec le groupe d'espace $Pnma$ ($N^{\circ}62$) : $a=5.930(4)$ Å, $b=9.079(10)$ Å, $c=11.473(6)$ Å, $Z=4$ [Mizrahi 1997].

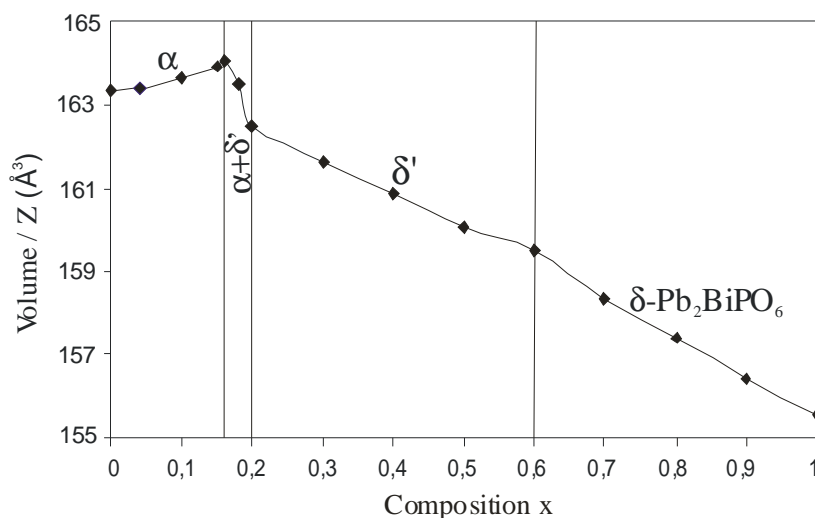


Figure III.32. : Évolution du Volume/Z en fonction du taux de phosphore.

Une comparaison peut être établie entre « notre » forme préservée à basse température δ' - $Pb_2BiV_{0.84}P_{0.16}O_6$ décrite en $Pbca$ et la forme haute température δ - Pb_2BiVO_6 [Evans 2002] décrite en $Pmcn$ à 680°C. Le modèle de la littérature a été introduit dans l'affinement de notre cristal, avec le paramètre b divisé par deux : les positions des atomes d'oxygènes ne s'affinent pas et le facteur R augmente jusqu'à la valeur de 0,13. Nous avons essayé le groupe $Pmca$ dans une maille identique : le facteur global R diminue vers 0,10 mais les oxygènes des tétraèdres (V, P) O_4 ne se fixent pas. Un affinement par la méthode de Rietveld a été testé sur le diffractogramme de l'échantillon $Pb_2BiV_{0.75}P_{0.25}O_6$. A température ambiante, les résultats confirment la maille de « notre » cristal. Les facteurs d'accord obtenus sous le groupe d'espace $Pbca$ sont les suivants :

$$wR_p=14,46\%, R_p=10,67\%, R_{exp}=6,43\% \text{ et } wR_{obs}=5,48\%$$

Quand nous nous basons sur le modèle de la phase δ dans les groupes d'espace $Pmcn$ et $Pmca$, des pics de faible intensité ne s'expliquent pas lors de l'affinement. A haute température, les résultats sont cohérents avec le type δ - Pb_2BiVO_6 issu de la littérature et résolu en $Pmcn$. Les affinements Rietveld (définitifs) des deux polymorphes δ' - $Pb_2BiV_{0.75}P_{0.25}O_6$ et δ - $Pb_2BiV_{0.75}P_{0.25}O_6$ sont comparés sur la figure III.33. Dans l'agrandissement, sont indiqués à l'aide de croix rouges les pics supplémentaires observés sur la phase δ' comparée à la forme δ à 700°C.

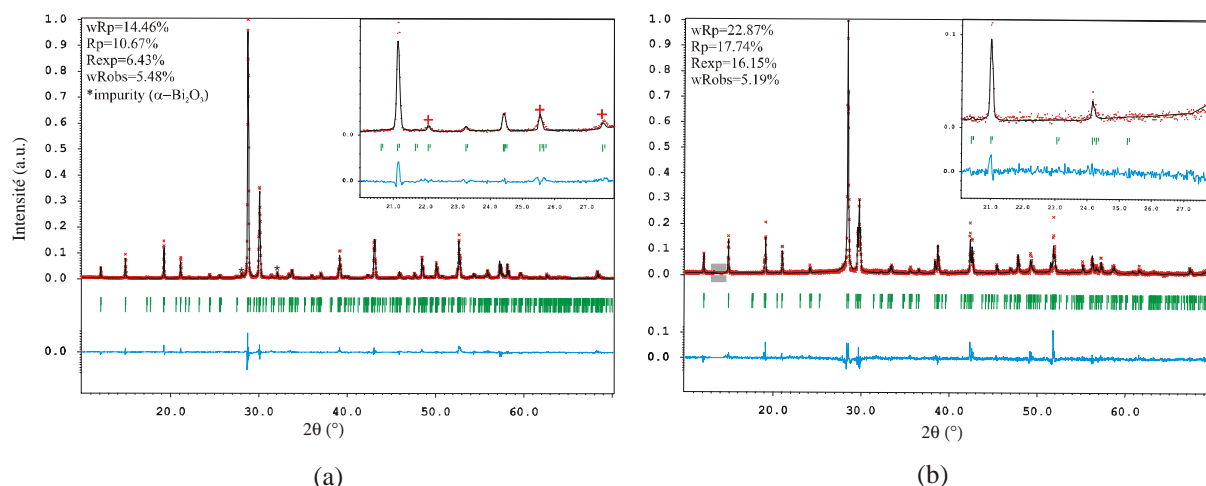


Figure III.33. : Diffractogrammes observé et calculé après affinement Rietveld de δ' - $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ à température ambiante (a) et de δ - $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ à 700°C (b).

Un thermodiffractogramme de la poudre de composition $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ a été réalisé de l'ambiante à 700°C et les paramètres de maille ont été affinés tous les 100°C. Au chauffage, la transition $\delta' \rightarrow \delta$ est confirmée notamment par un décrochement vers 350°C dans l'évolution du volume formulaire en fonction de la température. Des raies de faible intensité disparaissent au chauffage et les paramètres de maille de la phase δ indexent les diffractogrammes à partir de 400°C, *fig.III.34*.

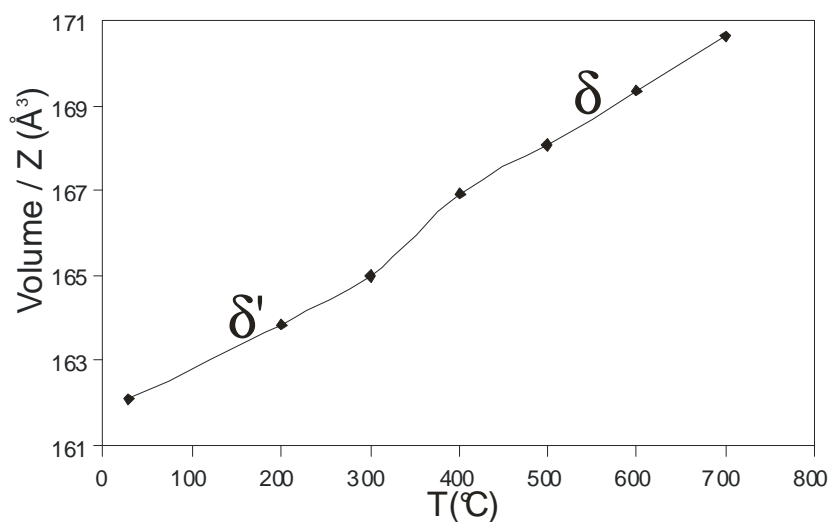


Figure III.34. : Évolution du volume formulaire (\AA^3) en fonction de la température de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$

Une modification similaire est observée vers 450°C sur la courbe de dilatométrie, *fig.III.35.*, effectuée de 20 à 700°C à 5°C/min sur une pastille de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ (longueur $\approx 3,4\text{mm}$, $\varnothing \approx 5\text{mm}$; poudre compactée uniaxialement et frittée à 750°C pendant une nuit).

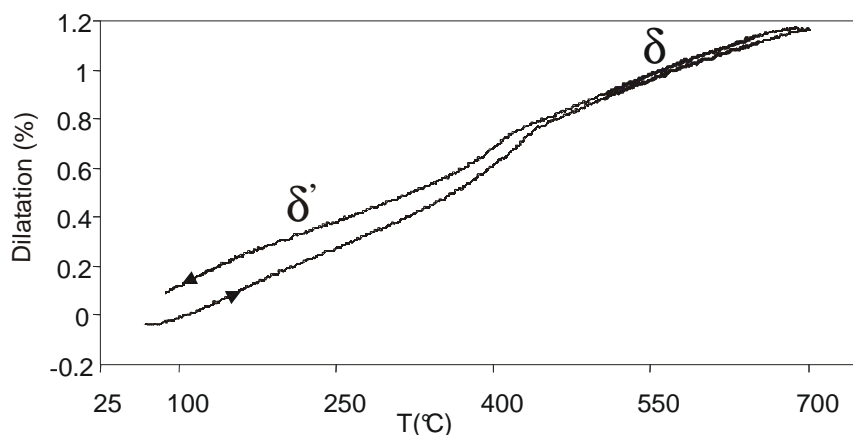


Figure III.35. : Courbe de dilatométrie de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ montrant la transition $\delta' \leftrightarrow \delta$

Finalement, pour lever l'ambiguïté sur les paramètres de maille de la forme δ' , nous avons utilisé la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). Les images obtenues des échantillons de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ confirment le groupe d'espace Pbca ainsi que l'existence d'un axe hélicoïdal. Le réseau de Bravais et l'existence de plans de symétrie avec glissement sont déterminées par comparaison de la zone de Laue d'ordre 0 (ZOLZ) et de la zone de Laue d'ordre 1 (FOLZ). L'analogie, *fig.III.36.*, entre la périodicité et le déplacement des zones de Laue d'ordre 0 et 1 conduisent au symbole d'extinction Pbca , en parfait accord avec le groupe d'espace trouvé lors de l'affinement structural. Pour tous les axes de base, c'est-à-dire, $[100]$, $[010]$ et $[001]$, aucun déplacement n'est observé mais une différence de périodicité, représentée schématiquement par un rectangle blanc, indique un réseau de bravais P et la présence de trois plans de symétrie avec glissement.

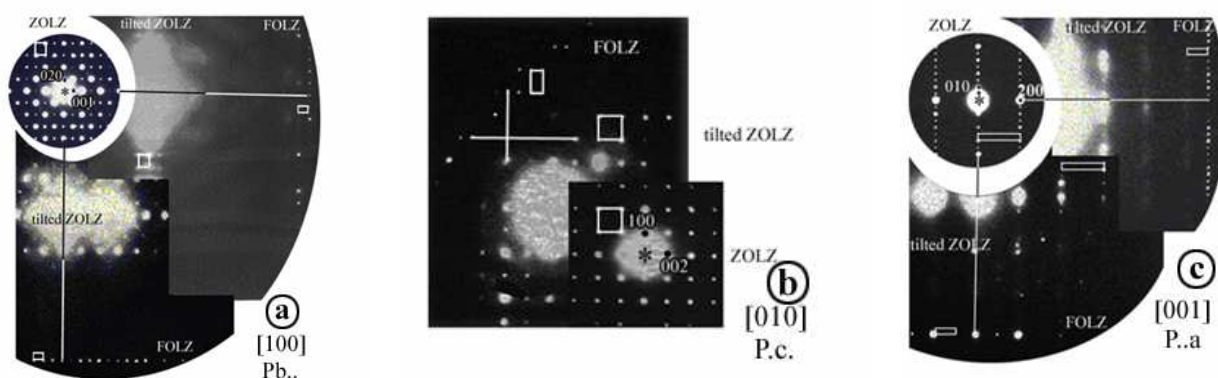


Figure III.36. : Clichés de diffraction électronique selon (a) $[100]$, (b) $[010]$, (c) $[001]$ de δ' - $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_6$ confirmant le groupe d'espace Pbca .

La phase δ' est bien une nouvelle forme et elle est conservée à température ambiante par substitution du site vanadium par du phosphore.

III.5.3. $Pb_2BiV_{1-x}Cr_xO_{6\pm y}$

Dans la gamme de composition $0 < x \leq 0.09$ et comme pour Pb_2BiVO_6 , la séquence de transition $\alpha \rightarrow \beta$ survient vers $390^\circ C$ et $\beta \rightarrow \delta$ est identifiée à $420^\circ C$. Là encore, cette phase δ subit une décomposition intermédiaire entre 435 et $575^\circ C$ (mélange γ c'est-à-dire $PbBiVO_5$ et Pb_4BiVO_8), *fig.III.37*. Au-delà de $x > 0.09$, des raies d'une impureté non répertoriée dans le fichier PDF2004 sont décelées sur les diffractogrammes.

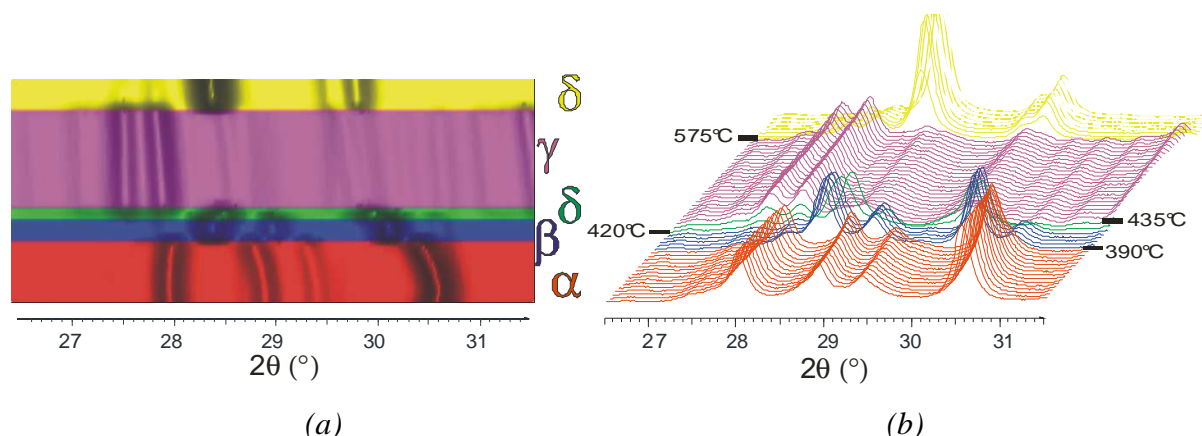


Figure III.37. : (a) 2D, (b) 3D Thermodiffractogramme de $Pb_2BiV_{0.94}Cr_{0.06}O_{6\pm y}$

Nous avons réussi à obtenir une nouvelle solution solide jusqu'à un taux $x=0.09$. Cette substitution affecte légèrement les températures de transition. Des essais de cristallisation ont également été réalisés mais aucun cristal de bonne qualité n'a permis la résolution structurale de cette phase.

III.5.4. $Pb_{2-x}Mn_xBiVO_{6\pm y}$

La substitution du site du plomb par le manganèse a été tentée puisque le composé Mn_2BiVO_6 existe [Xun 2002]. Pour préparer les échantillons $Pb_{2-x}Mn_xBiVO_{6\pm y}$ allant jusqu'à $x=1$, les réactifs sont scellés dans un tube en silice et portés à $700^\circ C$ pendant 48 heures.

Une phase unique est obtenue jusqu'à $x=0.1$. Dans ce domaine de solution solide, la séquence de transition $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ est équivalente à celle de Pb_2BiVO_6 , c'est-à-dire montrant la décomposition en un mélange intermédiaire γ apparenté aux formes β - $PbBiVO_5$ et Pb_4BiVO_8 ; la phase α est retrouvée à l'ambiante. Dans l'intervalle $0.1 < x \leq 1$, des raies supplémentaires appartenant aux phases $PbBiVO_5$ et Mn_3O_4 [Boucher 1971] apparaissent systématiquement sur les diffractogrammes montrant la fin de solution solide.

Un cristal issu de la composition $Pb_{1.9}Mn_{0.1}BiVO_{6\pm y}$ révèle des paramètres de maille identiques à ceux de la phase δ' - $Pb_2BiV_{0.84}P_{0.16}O_6$ mais le cristal n'étant pas de bonne qualité (valeurs de R trop élevées), les résultats ne sont pas présentés. Nous avons vu que la forme α est conservée à température ambiante au refroidissement en thermodiffraction X et un cristal de la forme δ' a été trouvé. Ce dernier résultat est en accord avec les mesures de conductivité électrique. En effet, à la fin de ces mesures, nous avons réalisé un cliché de diffraction X de la pastille pulvérulente de composition $Pb_{1.9}Mn_{0.1}BiVO_{6\pm y}$ et celui-ci est bien de la forme δ' . La cinétique serait un élément important : plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la transformation $\delta \rightarrow \delta'$ a le temps de se réaliser ; au contraire si elle est trop rapide, la transition $\delta \rightarrow \alpha$ apparaît.

III.6. Discussion structurale.

Les structures des formes α , β , δ - Pb_2BiVO_6 [Evans 2002] et α' , δ' issues respectivement des substitutions au manganèse et au phosphore ont été résolues et permettent de réaliser une comparaison structurale afin de comprendre le mécanisme transitionnel en fonction de la température.

La caractéristique structurale commune à toutes ces phases est un double ruban infini $O_2Bi_2Pb_4$ entourés par six tétraèdres VO_4 et la principale différence se révèle être l'orientation des tétraèdres VO_4 autour de ces dimères. Nous avons représenté les mailles des formes α , α' , β , δ' résolues sur monocristal et δ [Evans 2002] permettant ainsi d'écrire les relations matricielles entre ces formes, *fig.III.38.* et *tableau III.4.* (nous avons considéré l'axe d'élongation des rubans suivant l'axe b (c'est-à-dire $b \approx 5.9 \text{ \AA}$)).

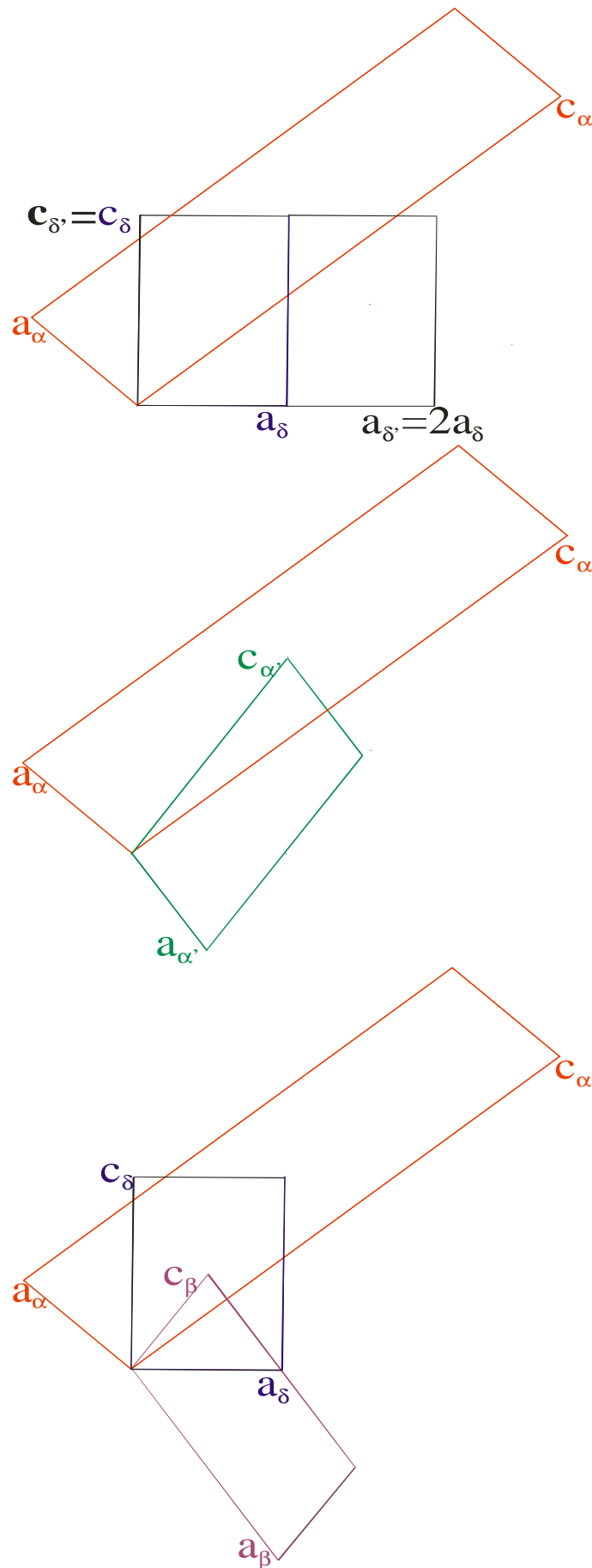


Figure III.38. : Projection (010) des mailles des phases α , β , δ , α' et δ' et relation entre elles.

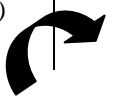
colonne=f(ligne) 	α	β	δ	α'	δ'
α $a=7.717(3)\text{\AA}$ $b=5.845(3)\text{\AA}$ $c=29.081(8)\text{\AA}$ $\beta=94.27(1)^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{5}{2} & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{5}{4} & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}$
β $a=15.0502(7)\text{\AA}$ $b=23.608(1)\text{\AA}(\approx 4 \times 5.9)$ $c=7.55322(1)\text{\AA}$ $\beta=101.5666(0)^\circ$	$\begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 0 \\ \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 4 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -1 \\ 0 & 4 & 0 \\ \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
δ $a=9.44267(2)\text{\AA}$ $b=6.03828(1)\text{\AA}$ $c=12.07438(4)\text{\AA}$	$\begin{pmatrix} -\frac{3}{4} & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{5}{4} & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
α' $a=7.684(3)\text{\AA}$ $b=5.822(3)\text{\AA}$ $c=14.708(6)\text{\AA}$ $\beta=100.92(1)^\circ$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$
δ' $a=18.395(5)\text{\AA}$ $b=5.922(1)\text{\AA}$ $c=11.864(3)\text{\AA}$	$\begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{5}{4} & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & \frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Tableau III.4. : Relations entre les mailles des phases α , β , δ , α' et δ'

La structure moyenne α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$ est comparée comme suit à celle de α - Pb_2BiVO_6 , *fig.III.39*. La forme α possède 4 tétraèdres $O(Bi,Pb)_4$ cristallographiquement indépendants, 2 dans la variété substituée α' . Selon la direction d'élancement, ces rubans sont entourés par six tétraèdres VO_4 avec différentes orientations dont 2 VO_4 indépendants dans les formes α et α' . Ces tétraèdres sont ordonnés dans α - Pb_2BiVO_6 par rapport aux deux groupements $(V, Mn)O_4$ statistiquement désordonnés de la phase α' et représentés sur la figure *III.40*.

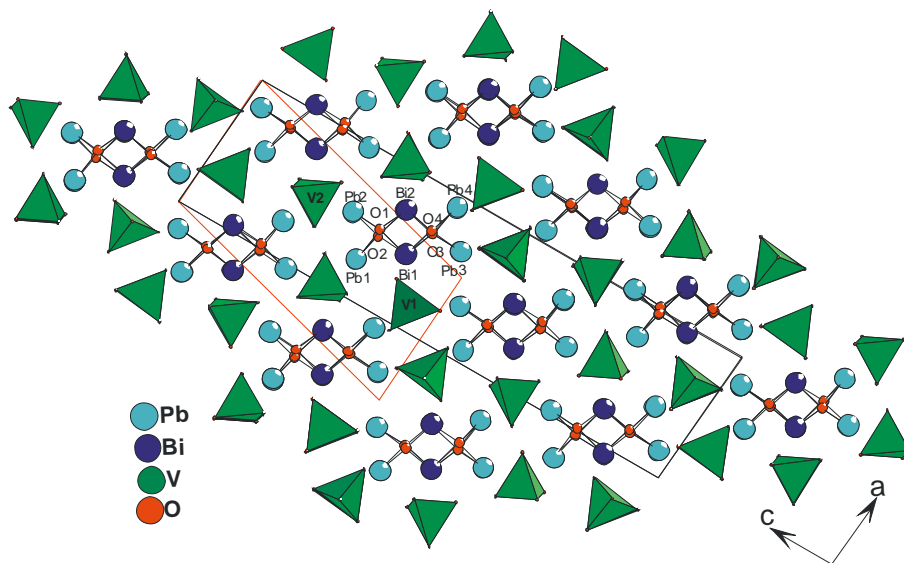


Figure III.39. : Projection (010) de la structure α - Pb_2BiVO_6 et la relation avec la maille de α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$ (en rouge)

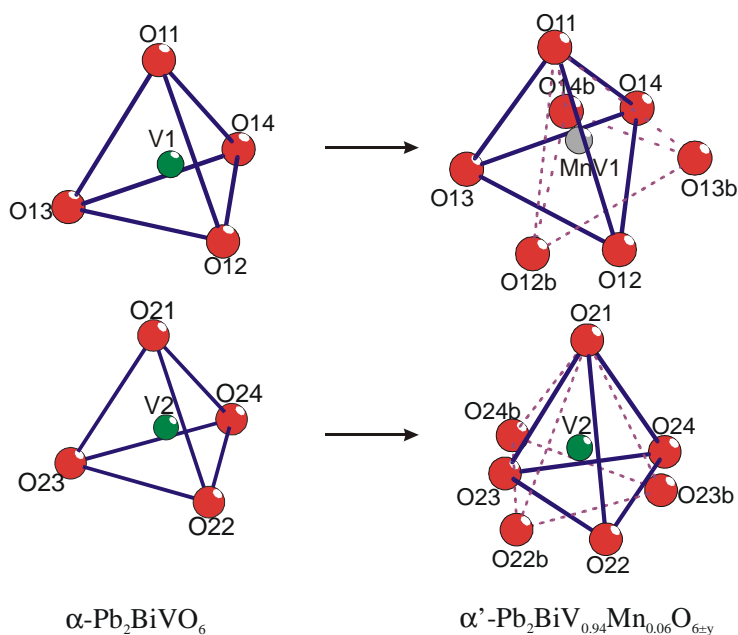


Figure III.40. : Représentation des tétraèdres dans les formes α - Pb_2BiVO_6 et α' - $Pb_2BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6\pm y}$

Dans la configuration α sont définis quatre tétraèdres $\text{O}(\text{Bi,Pb})_4$ cristallographiquement indépendants, 32 dans la phase β et respectivement 2 et un dans les formes δ' basse et δ haute température [Evans 2002]. Ces rubans sont cernés par six tétraèdres VO_4 allant de 2 VO_4 indépendants pour $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$, 16 dans la forme β et à seulement un dans les phases δ à 680°C et δ' à température ambiante.

La projection des rubans ($\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_4$) des structures basse et haute température le long de l'axe d'élongation ($\approx 5.9\text{\AA}$) nous montre, *fig.III.41.*, une mise en ordre des oxygènes dans les tétraèdres $\text{O}(\text{Bi, Pb})_4$ et une réorientation des tétraèdres VO_4 lors de la transformation $\delta' \rightarrow \delta$.

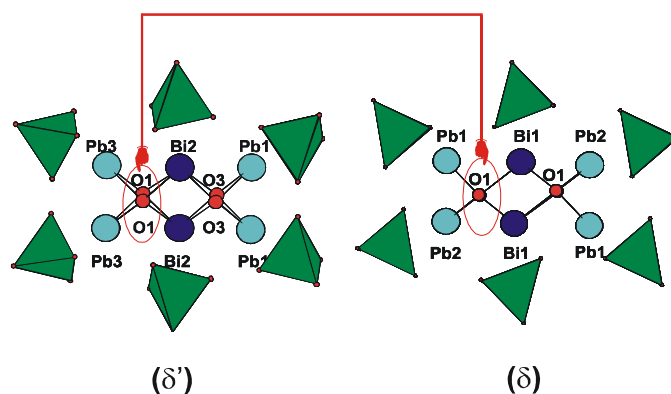


Figure III.41. : Comparaison des rubans $(\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Pb}_4)_\infty$ et des tétraèdres VO_4 dans $\delta'\text{-Pb}_2\text{BiV}_{0.84}\text{P}_{0.16}\text{O}_6$ et $\delta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$

Lors de la transformation haute température \rightarrow basse température, on observe par rapport à un tétraèdre de référence (face suivant 100) un basculement du tétraèdre du dessous symbolisé par des flèches, *fig.III.42.* Le long de l'axe d'élongation des rubans, les atomes de plomb dans la forme δ observent alternativement un sommet ou une arête d'un tétraèdre VO_4 . Au contraire, dans la structure δ' , les atomes Pb1 fixent un sommet et Pb3 une arête.

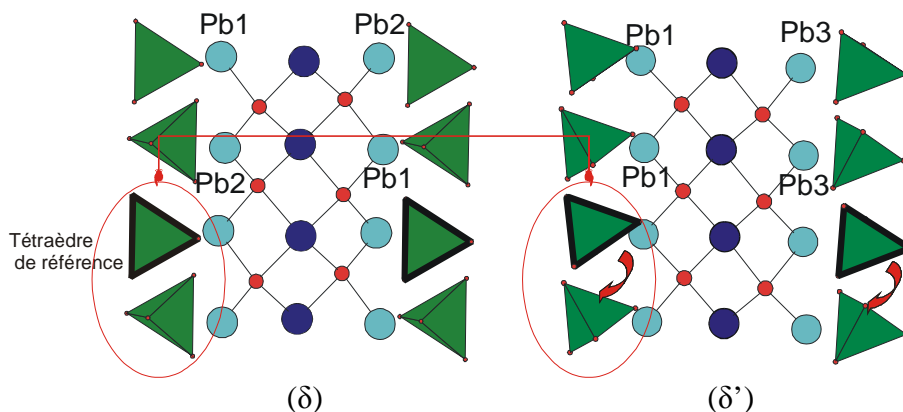


Figure III.42. : Basculement des tétraèdres VO_4 lors du passage $\delta \rightarrow \delta'$ au refroidissement.

La phase $\delta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ se transforme également en $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ par refroidissement lent ou trempe à l'air. Ce changement de phase correspond notamment à une rotation des tétraèdres par rapport au tétraèdre de référence. Dans la forme α , les atomes Pb2, Pb3 observent chacun une face et Pb1, Pb4 un sommet, *fig.III.43*.

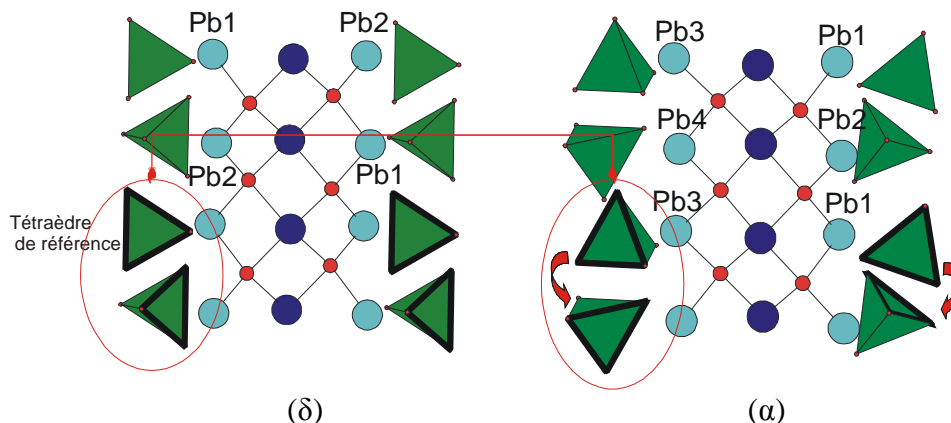


Figure III.43. : Basculement des tétraèdres VO_4 lors du passage $\delta \rightarrow \alpha$ au refroidissement

Une suite de 4 tétraèdres VO_4 , du même type que dans la phase δ' , est retrouvée dans la structure β . En effet, ces derniers sont orientés de façon où les atomes de plomb observent en alternance des sommets ou des arêtes de tétraèdres influencés par l'affinement en créneau. De l'autre côté du ruban, deux types de VO_4 pointant sommet contre sommet appartenant à la structure type α sont également retrouvés dans la structure β . Ces deux tétraèdres VO_4 se déploient en alternance avec un tétraèdre isolé. Un schéma peut être décrit à partir des 3 formes cristallines stabilisées à température ambiante, *fig.III.44*.

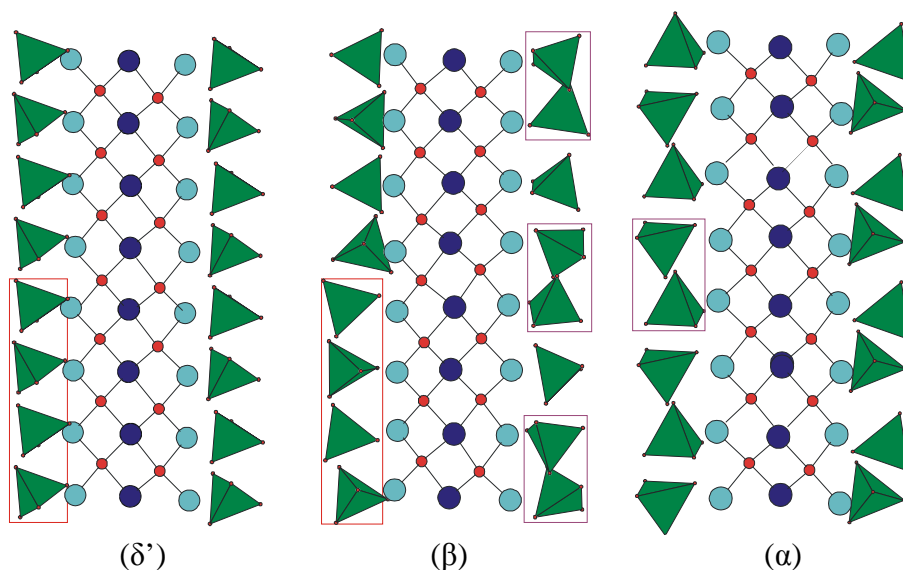


Figure III.44. : Comparaison des tétraèdres VO_4 dans les phases δ' , β et α

On peut donc identifier plusieurs arrangements de blocs tétraédriques VO_4 . La forme α peut être schématisée par des croix pour les tétraèdres $O(Bi, Pb)_4$ et les tétraèdres VO_4 s'associent par paire pour engendrer des blocs type α , *fig.III.45*.

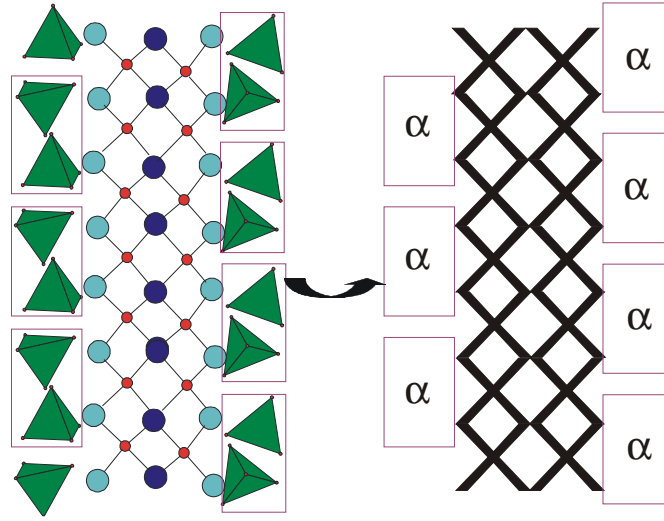


Figure III.45. : Représentation schématique des blocs tétraédriques VO_4 de la phase α .

De manière identique, la structure de la forme δ' stabilisée à température ambiante peut se schématiser par des blocs contenant 4 tétraèdres VO_4 de part et d'autre des rubans, *fig.III.46*.

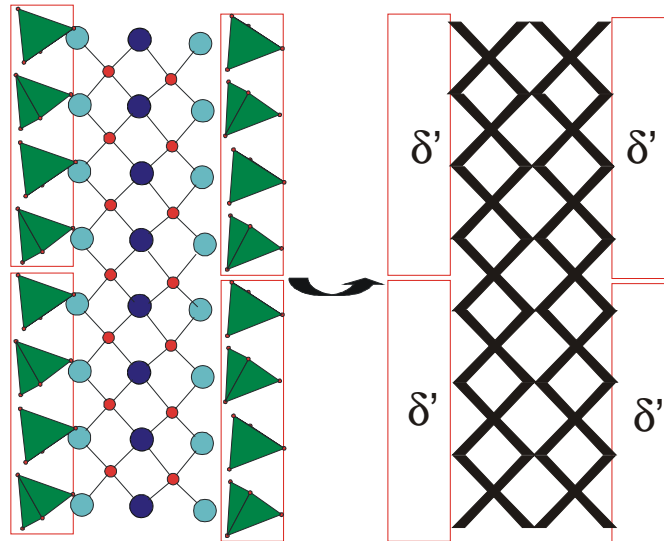


Figure III.46. : Représentation schématique des blocs tétraédriques VO_4 de la phase δ'

La forme β peut ainsi, à l'aide des blocs tétraédriques type α et δ' , se représenter schématiquement d'un côté du ruban infini par la séquence tétraédrique δ' . De l'autre coté de ces rubans, s'organisent des blocs α , séparés par un tétraèdre isolé, schématiquement noté T, *fig.III.47*.

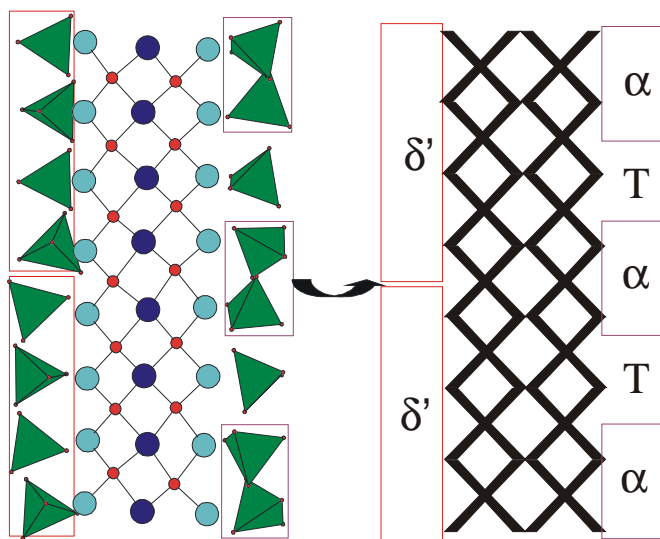


Figure III.47. : Représentation schématique des blocs tétraédriques VO_4 de la phase β .

La forme β stabilisée à température ambiante peut donc se décrire par un assemblage de tétraèdres qu'on retrouve dans les formes δ' et α . Rappelons que la séquence de transition est $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$ au chauffage et au refroidissement la phase δ' est retrouvée pour le cas de la solution solide $\text{Pb}_2\text{BiV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_6$, $x \geq 0.10$. La phase β peut donc être assimilée structuralement à un « mélange » de α et δ' à l'ambiante.

Récapitulatif - Richesse du composé Pb_2BiVO_6

De cette étude du polymorphisme de Pb_2BiVO_6 , une nouvelle séquence de transition du composé Pb_2BiVO_6 a été clairement mise en évidence par thermodiffraction : $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta \rightarrow \text{mélange } \gamma \rightarrow \delta$ au chauffage et $\delta \rightarrow \alpha$ au refroidissement. La phase α retrouvée à température ambiante après fusion a permis la caractérisation structurale de cette forme sur monocristal. Après chauffage de la phase α jusqu'au domaine de stabilité de β , nous avons constaté que $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ pouvait se conserver à température ambiante et de ce fait, la structure a été résolue de façon « non conventionnelle ». En effet, l'examen approfondi du réseau réciproque a permis de mettre en évidence une macle originale et un vecteur de modulation incommensurable suivant l'axe d'élongation des rubans infinis de la structure. L'affinement structural a donc été mené dans un formalisme à 4 dimensions.

Les substitutions au manganèse et au phosphore ont été testées sur le site du vanadium. L'insertion du phosphore a permis l'obtention des phases α par trempe à l'air et δ' par refroidissement lent pour la composition $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.85}\text{P}_{0.15}\text{O}_6$. Les substituants, manganèse

et phosphore, ont permis respectivement de stabiliser les phases α' et δ' dérivant étroitement des formes α et δ à 680°C [Evans 2002] et leurs structures cristallines ont été résolues.

Cette étude montre également la complémentarité diffraction des rayons X / diffraction électronique. La microscopie électronique en transmission a permis tout d'abord de lever toute ambiguïté sur les paramètres de maille et groupe d'espace de la forme δ' . Elle a permis également d'établir les paramètres de maille de la phase β alors qu'une recherche en diffraction X sur poudre était restée infructueuse. Le MET a montré l'existence de multiples phases analogues ou différentes de celles résolues sur monocristal. En effet, sur des cristallites de l'ordre du nanomètre issus des préparations α et β stabilisées à température ambiante, nous avons observé sur un même cristallite la possibilité de la coexistence de plusieurs phases.

Sur un cristallite de la composition nominale β , deux zones sont observées (*fig.III.48*). Le cliché (a) correspond au plan [010] de la phase β (paramètres directs $a \sim 15\text{\AA}$, $c \sim 7.3\text{\AA}$, $\beta \sim 101^\circ$). Le cliché de la zone (b) ne correspond à aucun cliché connu (paramètres directs $a \sim 7.5\text{\AA}$, $c \sim 7.3\text{\AA}$, $\beta \sim 101^\circ$) et laisse donc supposer l'existence d'une nouvelle forme que nous avons appelé α'' . Sur l'image correspondante, *fig.III.48.c.*, on observe bien une différence de périodicité entre ces deux zones. La caractéristique la plus originale est le passage de la zone (a) à la zone (b) de façon continue et sans défaut.

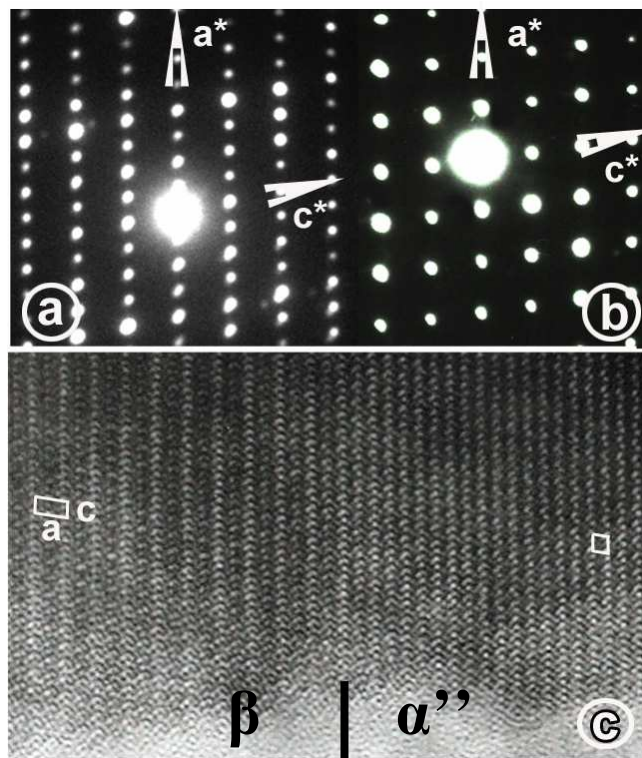


Figure III.48. : Cliché de diffraction électronique d'un cristallite issu de la composition β ;
 (a) cliché de la phase β , (b) cliché de la nouvelle sous maille de la phase α appelée α'' ,
 (c) image des deux zones avec passage de l'une à l'autre sans défaut.

Un autre cristallite de la composition α nous montre 2 zones (fig.III.49.) dont la première zone correspond au plan [100] de la phase α (fig.III.49b) et la deuxième zone (fig.III.49a) montre des paramètres dans le réseau direct de l'ordre de $a \sim 40\text{\AA}$, $c \sim 7.5\text{\AA}$ et $b \sim 5.8\text{\AA}$, apparemment encore une nouvelle phase.

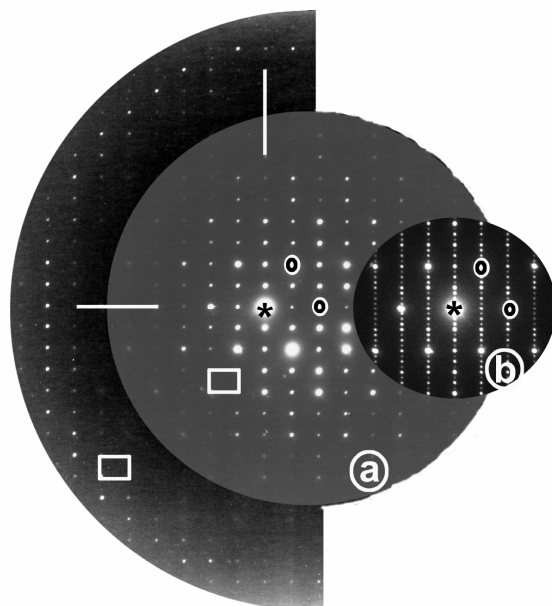


Figure III.49. : Cliché de diffraction électronique d'un cristallite issu de la composition α

L'étude en microscopie électronique laisse penser que le composé Pb_2BiVO_6 est encore beaucoup plus riche en phases de ce qui est proposé dans le manuscrit et avec des domaines de stabilité très étroits. Nulle besoin de chauffer pour les obtenir *in situ*, les nombreuses phases coexistent à température ambiante mais sont difficilement caractérisable par diffraction des rayons X sur monocristal. Des essais de cristallisation seront à envisager en modifiant les conditions de température et de cinétique. De plus, une étude en microscopie électronique haute résolution sera entreprise. Cette technique permet d'obtenir des images atomiques, c'est-à-dire des images qui représentent de manière plus précise la projection des structures atomiques. Il sera donc plus facile d'établir un modèle structural des zones correspondant à priori à des nouvelles phases. Une autre hypothèse consisterait à tenter la résolution structurale de ces polymorphes en utilisant les intensités de diffraction électronique (c'est-à-dire réaliser de la cristallographie électronique).

Tableau AIII.1. : Données relatives à la résolution structurale de α -Pb₂BiVO₆ sur SMART CCD 1000.

Données cristallographiques	
Formule	Pb ₂ BiVO ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	770.295
Symétrie cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n (No.14)
Paramètres de maille (Å)	$a=7.717(3)$ $b=5.845(3)$ $c=29.081(8)$ $\beta=94.27(1)^\circ$
Volume (Å ³)	1308.07
Nombre de motifs unitaires Z	8
Masse volumique calculée /mesurée (g.cm ⁻³)	7.82/7.81(2)
F000	2544
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire explore en θ (°)	3.50–29.67
Espace réciproque exploré	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 7$ $-39 \leq l \leq 39$
Nombre de réflexions collectées	8310
Nombre de réflexions mesurées	3129
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	1152
Redondance	2.656
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	81.34
Tmin/Tmax ratio	0.056
$R(F^2)_{\text{int}}$ avant correction d'absorption	0.390
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.094
Affinement	
Nombre de paramètres	112
Schéma de pondération	$1/\sigma^2$
R(F) obs/all	0.0641 / 0.1401
wR(F) obs/all	0.0641 / 0.0675
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e-/Å ³)	11.35 / -10.52
Correction d'extinction secondaire	0.0034(8)

Tableau AIII.2. Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques isotropes ou équivalents* (\AA^2) de $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$

Atome	x	y	z	Ueq*/Uiso
Pb1	0.73555(19)	0.2804(3)	0.32394(5)	0.0163(5)*
Pb2	0.46526(18)	-0.2213(3)	0.27109(5)	0.0170(5)*
Pb3	0.33381(18)	-0.7585(4)	0.47217(5)	0.0212(5)*
Pb4	0.0873(2)	-0.2773(4)	0.42224(5)	0.0241(5)*
Bi1	0.54056(18)	-0.2546(3)	0.39339(5)	0.0184(5)*
Bi2	0.27358(18)	0.2472(3)	0.34781(5)	0.0179(5)*
V1	0.3291(7)	0.2696(13)	0.9529(2)	0.0173(14)*
V2	0.0070(8)	0.2211(13)	0.69312(19)	0.0185(14)*
O1	0.527(3)	0.016(4)	0.3327(8)	0.012(6)
O2	0.481(3)	-0.470(4)	0.3286(8)	0.006(5)
O3	0.326(4)	0.473(4)	0.4118(10)	0.014(6)
O4	0.312(5)	-0.013(6)	0.4074(13)	0.042(10)
O11	0.546(4)	0.217(7)	0.9478(11)	0.065(10)
O12	0.255(5)	0.142(6)	1.0024(12)	0.062(11)
O13	0.282(6)	0.560(7)	0.9522(14)	0.081(13)
O14	0.216(4)	0.149(6)	0.9040(11)	0.053(9)
O21	0.188(3)	0.269(5)	0.7282(8)	0.037(7)
O22	-0.165(3)	0.157(5)	0.7228(8)	0.029(7)
O23	-0.042(4)	0.456(5)	0.6576(10)	0.030(8)
O24	0.028(4)	-0.006(5)	0.6551(11)	0.041(9)

Tableau AIII.3. : Distances inter-atomiques (\AA) au sein de $\alpha\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$

Pb1-O1	2.26(2)	Pb2-O1	2.29(2)	Pb3-O3 ^{vi}	2.21(3)	V1-O11	1.72(3)
Pb1-O2 ⁱ	2.46(2)	Pb2-O2	2.21(2)	Pb3-O4 ^{vi}	2.41(3)	V1-O12	1.75(3)
Pb1-O14 ⁱⁱ	2.38(3)	Pb2-O21 ^{iv}	2.69(2)	Pb3-O11 ^{vii}	2.29(3)	V1-O13	1.73(4)
Pb1-O21 ⁱⁱ	2.80(2)	Pb2-O22 ^v	2.37(2)	Pb3-O12 ^{viii}	2.57(4)	V1-O14	1.76(3)
Pb1-O23 ⁱⁱⁱ	2.84(3)	Pb2-O22 ^{xi}	3.04(3)	Pb3-O13 ^x	2.66(4)		
Pb1-O24 ^{iv}	2.47(3)					V2-O21	1.69(2)
						V2-O22	1.68(3)
Pb4-O3 ^{vi}	2.39(3)	Bi1-O1	2.37(2)	Bi2-O1	2.44(2)	V2-O23	1.74(3)
Pb4-O4	2.39(4)	Bi1-O2	2.28(2)	Bi2-O2 ⁱ	2.40(2)	V2-O24	1.74(3)
Pb4-O11 ^{vii}	2.70(4)	Bi1-O3 ^{vi}	2.39(3)	Bi2-O3	2.30(3)		
Pb4-O12 ^{viii}	2.48(3)	Bi1-O4	2.32(4)	Bi2-O4	2.30(3)		
Pb4-O13 ^{ix}	2.87(4)	Bi1-O13 ⁱⁱ	2.68(4)	Bi2-O23 ^{xii}	2.49(3)		
Pb4-O23 ^v	2.56(3)	Bi1-O14 ^{xi}	2.68(3)	Bi2-O24 ^v	2.72(3)		
Pb4-O24 ^v	2.88(3)						

Cartes de symétrie : (i) -x,1-y,-z ; (ii) 1/2+x,1/2-y,-1/2+z ; (iii) 1-x,1-y,1-z ;(iv) 1-x,-y,1-z ; (v) -x,-y,1-z ; (vi) -x,-1-y,-z ; (vii) -1/2+x,-1/2-y,-1/2+z ; (viii) 1/2+x,-1/2-y,3/2+z ; (ix) -1/2+x,1/2-y,-1/2+z ; (x) 1/2+x,-3/2-y,3/2+z ; (xi) 1/2+x,-1/2-y,-1/2+z ; (xii) -x,1-y,1-z (xiii) 1/2+x,1/2-y,3/2+z ; (xiv) 1-x,-y,2-z

Tableau AIII.4. : Données relatives à la résolution structurale de la phase β -Pb₂BiVO₆ en 4 dimensions.

Données cristallographiques / Bruker CCD 4K	
Formule	Pb ₂ BiVO ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	770.295
Symétrie cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /m (0 β 0) s0
Paramètres de maille (Å)	$a=15.0501(5)$ $b=5.9011(3)$ $c=7.5322(5)$ $\beta=101.56(2)^\circ$
Vecteur de modulation q*	0.2338(3)
Volume (Å ³)	655.4
Nombre de motifs unitaires Z	4
Masse volumique calculée (g.cm ⁻³)	7.8045
F000	1276
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire explore en θ (°)	2.76–31.34
Espace réciproque exploré	$-25 \leq h \leq 27$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$ $-2 \leq m \leq 2$
Nombre de réflexions collectées	114430
Nombre de réflexions mesurées	24247
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	4097
Nombre de réflexions fondamentales observées	1952
Nombre de réflexions satellites observées (1 ^{er} ordre)	2145
Redondance	4.72
Completeness (%) / θ (°)	95 / 26.07
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	81.73
Tmin/Tmax ratio	0.3005
$R(F^2)_{\text{int}}$ avant correction d'absorption	0.1760
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.0507
Affinement	
Nombre de paramètres	188
Schéma de pondération	$1/\sigma^2$
R(F) obs/all, wR(F) obs/all	0.0362/0.0321, 0.0362/0.0321
R(F) obs/all, wR(F) obs/all (réflexions fondamentales)	0.0307/0.0284, 0.0307/0.0284
R(F) obs/all, wR(F) obs/all (réflexions satellites d'ordre 1)	0.0459/0.0407, 0.0459/0.0407
Taux de macle	Ind(I)=0.399(1) ; Ind(II)=0.601(1)
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e-/Å ³)	8.14 / -6.13

Tableau AIII.5. : Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents (\AA^2) de $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$

Atome	wave	x	y	z	Ueq
Bi1	r_0	0.80070(4)	0.25	0.42521(7)	0.02053(19)
	$B_{i,1}$	0.00481(8)	0	0.00519(16)	
	$A_{i,1}$	0	0.0126(2)	0	
Bi2	r_0	0.71083(4)	0.75	0.64948(8)	0.01811(19)
	$B_{i,1}$	0.00413(8)	0	0.00345(16)	
	$A_{i,1}$	0	0.01944(18)	0	
Pb1	r_0	0.95280(4)	0.75	0.70209(9)	0.0196(2)
	$B_{i,1}$	0.00458(8)	0	0.01445(16)	
	$A_{i,1}$	0	-0.04752(18)	0	
Pb2	r_0	0.55636(4)	0.25	0.37273(8)	0.01834(19)
	$B_{i,1}$	0.00244(7)	0	-0.01358(14)	
	$A_{i,1}$	0	0.03214(17)	0	
Pb3	r_0	0.84761(5)	0.25	0.91903(8)	0.0207(2)
	$B_{i,1}$	0.01381(7)	0	0.00421(15)	
	$A_{i,1}$	0	-0.03632(17)	0	
Pb4	r_0	0.64789(4)	0.75	0.15757(8)	0.0254(2)
	$B_{i,1}$	0.00532(8)	0	-0.00411(16)	
	$A_{i,1}$	0	0.03296(18)	0	
O1	r_0	0.6788(4)	0.5092(13)	0.4078(8)	0.025(3)
	$B_{i,1}$	0.0053(8)	-0.014(2)	0.0001(16)	
	$A_{i,1}$	0.0060(8)	0.0503(17)	-0.0051(17)	
O2	r_0	0.8345(4)	0.9943(14)	0.6793(9)	0.026(3)
	$B_{i,1}$	0.0094(7)	-0.001(2)	0.0076(14)	
	$A_{i,1}$	0.0061(8)	-0.0363(17)	-0.0222(17)	

Atome	x	y	z	
V1	0.5958	0.25	0.8697	0.0170(9)
O11	0.5886(7)	0.250(4)	0.0874(15)	0.031(4)
O12	0.6928(9)	0.355(3)	0.8382(19)	0.048(5)
O13	0.5898(11)	-0.001(3)	0.778(2)	0.041(5)
O14	0.5096(9)	0.397(3)	0.7472(18)	0.035(4)
V2	0.1215	0.25	0.8168	0.0197(13)
O21	0.0379(12)	0.25	0.931(3)	0.051(4)
O22	0.0857(12)	0.25	0.598(2)	0.059(5)
O23	0.1925(6)	0.4721(14)	0.8756(17)	0.041(3)

Le déplacement de l'atome est défini par $U_i(\bar{x}_4) = \sum_{n=1}^2 A_{i,n} \cos(2\pi \bar{x}_4) + B_{i,n} \sin(2\pi \bar{x}_4)$ et r_0

représente la position moyenne de l'atome dans le cristal modulé.

Tableau AIII.6. : Modulations d'agitations thermiques

	wave	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Bi1	U_0^{ij}	0.0194(3)	0.0218(3)	0.0200(3)	0	0.0029(2)	0
	β_1^{ij}	0.0010(7)	-0.0012(6)	-0.0030(6)	0	-0.0018(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	0.0005(4)	0	0.0015(4)
Bi2	U_0^{ij}	0.0166(3)	0.0161(3)	0.0214(3)	0	0.0031(2)	0
	β_1^{ij}	-0.0032(7)	0.0027(5)	-0.0019(6)	0	-0.0004(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	-0.0018(4)	0	-0.0032(5)
Pb1	U_0^{ij}	0.0152(3)	0.0216(4)	0.0214(3)	0	0.0021(2)	0
	β_1^{ij}	0.0020(6)	-0.0126(7)	-0.0043(6)	0	0.0019(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	0.0057(4)	0	0.0033(4)
Pb2	U_0^{ij}	0.0168(3)	0.0201(3)	0.0179(3)	0	0.0030(2)	0
	β_1^{ij}	0.0002(7)	0.0025(6)	-0.0009(7)	0	0.0005(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	0.0001(4)	0	0.0022(4)
Pb3	U_0^{ij}	0.0244(4)	0.0198(3)	0.0169(3)	0	0.0019(3)	0
	β_1^{ij}	-0.0081(6)	-0.0101(6)	0.0002(6)	0	-0.0009(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	-0.0013(5)	0	0.0004(4)
Pb4	U_0^{ij}	0.0235(3)	0.0310(4)	0.0209(3)	0	0.0023(2)	0
	β_1^{ij}	-0.0011(7)	-0.0181(7)	-0.0009(7)	0	0.0027(5)	0
	α_1^{ij}	0	0	0	0.0048(5)	0	0.0042(5)
O1	U_0^{ij}	0.028(4)	0.017(4)	0.028(5)	-0.004(4)	-0.001(3)	-0.003(4)
O2	U_0^{ij}	0.026(4)	0.027(4)	0.024(5)	-0.004(3)	0.001(3)	-0.002(4)
V1	U_0^{ij}	0.0165(13)	0.0182(18)	0.0167(16)	-0.0009(16)	0.0043(11)	0.0015(18)
V2	U_0^{ij}	0.027(2)	0.0155(15)	0.017(2)	0	0.0071(17)	0

Par définition, $U^{ij} = U_0^{ij} + \sum_{n=1}^2 \alpha_n^{ij} \cos(2\pi n \overline{x_4}) + \beta_n^{ij} \sin(2\pi n \overline{x_4})$ $i=1$ à 3, $j=1$ à 3

Occupation		
Vo4-1#1	Largeur créneau Δ	0.5
	x_{40}	0.4963(2)
Vo4-2#1	Largeur créneau Δ	0.5
	x_{40}	0.75
Vo4-2#2	Largeur créneau Δ	0.5
	x_{40}	0.25

Tableau AIII.7. : Modulations d'occupation, fonction créneau

Positions							
Vo4-1#1		0	0	0	-0.00030(16)	-0.0156(10)	0.0004(3)
	$U_m^{r,s}$	0.0060(7)	-0.0029(10)	-0.0210(10)	0.0036(2)	0.0124(17)	-0.0179(4)
	$U_m^{r,c}$	-0.0137(6)	0.0044(15)	-0.0145(14)	-0.0002(6)	-0.0001(18)	-0.0011(10)
Vo4-2#1		0	0	0	-0.0030(4)	0	-0.0029(8)
	$U_m^{r,s}$	0	0.017(3)	0	0.0035(10)	0	0.005(2)
	$U_m^{r,c}$	0.0157(7)	0	-0.0040(14)	0	0.0190(14)	0
Vo4-2#2		0	79.7(6)	180	-0.0211(4)	0	-0.0400(8)
	$U_m^{r,s}$	0	-0.022(3)	0	0.0075(9)	0	0.0195(16)
	$U_m^{r,c}$	0.0080(8)	0	0.0092(14)	0	0.0024(15)	0

Par définition, $U^{ij} = \sum_{i=1}^2 U_m^{r,s}(i) \sin[2\pi \overline{q_i}(n + g_v)] + \sum_{i=1}^2 U_m^{r,c}(i) \cos[2\pi \overline{q_i}(n + g_v)]$ $i=1$ à 3 , $j=1$ à 3

Tableau AIII.8. : Données relatives à la résolution structurale de α' -Pb₂BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6±y}.

Données cristallographiques / SMART CCD 1000	
Formule	Pb ₂ BiV _{0.94} Mn _{0.06} O _{6±y}
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	770.53
Symétrie cristalline	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /m (No.11)
Paramètres de maille (Å)	$a=7.684(3)$ $b=5.822(3)$ $c=14.708(6)$ $\beta=100.92(1)^\circ$
Volume (Å ³)	646.06
Nombre de motifs unitaires Z	4
Masse volumique calculée /mesurée (g.cm ⁻³)	7.92/7.94(2)
F000	1270
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire explore en θ (°)	2.70–28.33
Espace réciproque exploré	$-10 \leq h \leq 10$ $-7 \leq k \leq 7$ $-19 \leq l \leq 19$
Nombre de réflexions collectées	4262
Nombre de réflexions mesurées	1532
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	853
Redondance	2.782
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	82.37
Tmin/Tmax ratio	0.099
$R(F^2)_{\text{int}}$ avant correction d'absorption	0.215
$R(F^2)_{\text{int}}$ après correction d'absorption	0.0645
Affinement	
Nombre de paramètres	81
Schéma de pondération	$1/\sigma^2$
R(F) obs/all	0.0462 / 0.0843
wR(F) obs/all	0.0534 / 0.0548
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e-/Å ³)	6.08 / -5.88

Tableau AIII.9 : Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques isotropes / équivalents (\AA^2) de α' -Pb₂BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6±y}*

Atome	Occ.	x	y	z	Uiso / Ueq*
Pb1		-0.4109(2)	0.25	0.64831(11)	0.0211(6)*
Pb2		-0.8049(2)	0.25	0.45761(10)	0.0202(6)*
Pb3		0.13790(19)	0.25	0.94408(11)	0.0165(6)*
Pb4		-0.3355(2)	0.25	0.15566(12)	0.0270(7)*
Bi1		-0.85308(19)	0.25	0.21272(11)	0.0137(6)*
Bi2		0.07446(18)	0.25	0.69555(10)	0.0120(5)*
V1		0.6239(8)	0.25	0.9039(5)	0.0174(16)*
Mn1		0.6239	0.25	0.9039	0.0174(16)*
V2		0.6838(9)	0.25	0.3855(5)	0.0206(17)*
O1		0.173(2)	0.494(4)	0.3396(12)	0.025(5)
O2		0.094(2)	0.002(4)	0.8203(12)	0.024(5)
O11		0.384(4)	0.25	0.902(2)	0.054(10)
O12	0.5	0.767(5)	0.139(7)	0.007(3)	0.046(13)
O13	0.5	0.665(8)	0.542(9)	0.918(4)	0.080(17)
O14	0.5	0.684(5)	0.159(6)	0.807(2)	0.034(11)
O21		-0.487(5)	0.25	0.446(2)	0.064(11)
O22	0.5	0.911(9)	0.132(12)	0.448(4)	0.14(3)
O23	0.5	-0.696(5)	0.544(7)	0.686(3)	0.020(10)
O24	0.5	-0.614(6)	0.549(8)	0.691(3)	0.037(13)

Tableau AIII.10. : Distances inter-atomiques (\AA) au sein de α' -Pb₂BiV_{0.94}Mn_{0.06}O_{6±y}

Bi1-O1 ⁱ	2.325(19)	Bi2-O1 ^v	2.395(19)	Pb1-O1 ^v	2.336(19)
Bi1-O1 ⁱⁱ	2.325(19)	Bi2-O1 ^{vi}	2.395(19)	Pb1-O1 ^{vi}	2.336(19)
Bi1-O2 ⁱⁱⁱ	2.336(19)	Bi2-O2	2.319(19)	Pb1-O14 ⁱ	2.36(4)
Bi1-O2 ^{iv}	2.336(19)	Bi2-O2 ^{ix}	2.319(19)	Pb1-O14 ⁱⁱ	2.36(4)
Bi1-O13 ^v	2.89(6)	Bi2-O23 ^x	2.48(4)	Pb1-O21	2.92(3)
Bi1-O13 ^{vi}	2.89(6)	Bi2-O23 ^{xi}	2.48(4)	Pb1-O23	2.91(4)
Bi1-O14 ^{vii}	2.75(4)	Bi2-O24 ^x	2.97(5)	Pb1-O23 ^{ix}	2.91(4)
Bi1-O14 ^{viii}	2.75(4)	Bi2-O24 ^{xi}	2.97(5)	Pb1-O24	2.50(5)
				Pb1-O24 ^{ix}	2.50(5)
Pb2-O1 ⁱ	2.226(19)	Pb3-O2	2.299(19)	Pb4-O2 ^{vii}	2.341(19)
Pb2-O1 ⁱⁱ	2.226(19)	Pb3-O2 ^{ix}	2.299(19)	Pb4-O2 ^{viii}	2.341(19)
Pb2-O21	2.48(4)	Pb3-O11	2.10(3)	Pb4-O12 ^{xviii}	2.54(4)
Pb2-O22 ^{xii}	2.27(7)	Pb3-O12 ^{xiv}	2.45(4)	Pb4-O12 ^{xix}	2.54(4)
Pb2-O22 ^{vii}	2.82(7)	Pb3-O12 ^{xv}	2.45(4)	Pb4-O13 ^v	2.83(5)
Pb2-O22 ^{viii}	2.82(7)	Pb3-O13 ^{xvi}	2.59(5)	Pb4-O13 ^{vi}	2.83(5)
Pb2-O22 ^{xiii}	2.27(7)	Pb3-O13 ^{xvii}	2.59(5)	Pb4-O23 ^{xx}	2.59(4)
				Pb4-O23 ^{xxi}	2.59(4)
V1-O11	1.84(3)	V2-O21 ^x	1.72(4)	Pb4-O24 ^{xx}	2.63(5)
V1-O12	1.82(4)	V2-O22	1.94(6)	Pb4-O24 ^{xxi}	2.63(5)
V1-O12 ^{ix}	1.82(4)	V2-O22 ^{ix}	1.94(6)		
V1-O13	1.73(5)	V2-O23 ^v	1.61(4)		
V1-O13 ^{ix}	1.73(5)	V2-O23 ^{vi}	1.61(4)		
V1-O14	1.67(4)	V2-O24 ^v	1.65(5)		
V1-O14 ^{ix}	1.67(4)	V2-O24 ^{vi}	1.65(5)		

Cartes de symétrie : (i) -1-x,-y,-z ; (ii) -1+x,1/2-y,z ; (iii) -1-x,-y,1-z ; (iv) -1+x,1/2-y,1+z ; (v) -x,1-y,1-z ; (vi) x,-1/2-y,1+z ; (vii) -x,-y,1-z ; (viii) x,1/2-y,1+z ; (ix) x,1/2-y,z ; (x) 1-x,-y,-z (xi) 1+x,1/2-y,z ; (xii) -2-x,-y,-z ; (xiii) -2+x,1/2-y,z ; (xiv) 1-x,-y,2-z ; (xv) 1+x,1/2-y,2+z ; (xvi) 1-x,1-y,2-z ; (xvii) 1+x,-1/2-y,2+z ; (xviii) -1-x,-y,-1-z ; (xix) -1+x,1/2-y,-1+z ; (xx) -1-x,1-y,1-z ; (xxi) -1+x,-1/2-y,1+z

Tableau AIII.11. : Données relatives à la résolution structurale de δ' -Pb₂Bi(V_{0.84}P_{0.16})O₆.**Données cristallographiques / SMART CCD 1000**

Formule	δ' -Pb ₂ Bi(V _{0.84} P _{0.16})O ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	767.10
Symétrie cristalline	orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a (No.61)
Paramètres de maille (Å)	$a=5.922(1)$ $b=18.395(5)$ $c=11.864(3)$
Volume (Å ³)	1292(1)
Nombre de motifs unitaires Z	8
Masse volumique calculée /mesurée (g.cm ⁻³)	7.88 / 7.85(3)
F000	2533
Collecte des intensités	
Radiation (Å)	0.71073 (Mo K α)
Domaine angulaire explore en θ (°)	4-29.83
Espace réciproque exploré	$-8 \leq h \leq 8$ $-16 \leq k \leq 16$ $-25 \leq l \leq 24$
Nombre de réflexions collectées	8067
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$)	1723
μ_1 (Mo, K α) mm ⁻¹	82.14
Tmin/Tmax ratio	0.119
R _{int} (obs / all) avant correction d'absorption	0.2636/ 0.2706
R _{int} (obs / all) après correction d'absorption	0.1062 / 0.1195
Affinement	
Nombre de paramètres	62
Schéma de pondération	$1/\sigma^2$
R(F) obs/all	0.0509 / 0.1438
wR(F) obs/all	0.0428 / 0.0495
ρ_{\max}, ρ_{\min} (e-/Å ³)	4.57 , -5.52
coefficient d'extinction secondaire	0.024(1)

Tableau AIII.12.: Positions atomiques et coefficients d'agitations thermiques équivalents (\AA^2) de δ' -Pb₂Bi(V_{0.84}P_{0.16})O₆.

Atome	x	y	z	U _{iso} /U _{eq} *
Pb1	0.7620(2)	0.28200(5)	0.3532(1)	0.0248(3)*
Bi2	0.2430(2)	0.13594(5)	0.3488(1)	0.0227(3)*
Pb3	0.2048(2)	0.98726(5)	0.1464(1)	0.0300(4)*
(V,P)	0.7641(8)	0.1227(3)	0.5610(5)	0.031(2)*
O1	0.442(3)	0.0603(8)	0.240(2)	0.024(4)
O2	0.668(4)	0.126(1)	0.692(2)	0.074(8)
O3	0.009(3)	0.2097(8)	0.242(2)	0.025(4)
O4	0.588(4)	0.083(1)	0.480(3)	0.074(8)
O5	0.837(5)	0.203(1)	0.513(3)	0.11(1)
O6	0.987(6)	0.073(2)	0.546(4)	0.15(2)

Tableau AIII.13.: Coefficients d'agitations thermiques anisotropes (\AA^2) de δ' -Pb₂Bi(V_{0.84}P_{0.16})O₆.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pb1	0.0226(5)	0.0215(5)	0.0304(7)	0.0030(4)	-0.0005(8)	-0.0048(6)
Bi2	0.0201(5)	0.0261(5)	0.0217(6)	0.0036(4)	0.0016(8)	0.0004(6)
Pb3	0.0242(5)	0.0230(5)	0.0427(9)	-0.0013(4)	-0.0057(7)	-0.0098(7)
(V,P)	0.025(2)	0.037(3)	0.030(3)	-0.011(3)	-0.004(3)	-0.001(3)

Tableau AIII.14. : Distances inter-atomiques (Å) au sein de δ' -Pb₂Bi(V_{0.84}P_{0.16})O₆.

Pb1—O2 ⁱ	2.99(2)	Pb3—O6 ^{xii}	2.45(4)
Pb1—O2 ⁱⁱ	2.61(2)	(V,P)—O2	1.66(2)
Pb1—O3 ⁱⁱⁱ	2.38(2)	(V,P)—O4	1.60(3)
Pb1—O3 ^{iv}	2.30(2)	(V,P)—O5	1.64(2)
Pb1—O5	2.43(3)	(V,P)—O6	1.62(4)
Pb1—O5 ^v	2.99(3)	O1—O1 ^{vi}	2.97(3)
Bi2—O1	2.23(2)	O1—O1 ^{iv}	2.97(3)
Bi2—O1 ^{vi}	2.49(2)	O1—O3 ^{iv}	2.79(2)
Bi2—O3	2.32(2)	O2—O4	2.68(4)
Bi2—O3 ^{iv}	2.34(2)	O2—O5	2.74(4)
Bi2—O4	2.75(3)	O2—O6	2.74(5)
Bi2—O6 ^{vii}	3.02(4)	O3—O3 ^{vi}	2.97(3)
Pb3—O1 ^{viii}	2.24(2)	O3—O3 ^{iv}	2.97(3)
Pb3—O1 ^{ix}	2.46(2)	O4—O5	2.68(3)
Pb3—O2 ^x	2.93(2)	O4—O6	2.50(4)
Pb3—O4 ^{ix}	2.41(3)	O5—O6	2.58(4)
Pb3—O4 ^{xi}	2.93(3)	O6—O6 ^{xiii}	2.90(5)

Cartes de symétrie:

(i) 0.5+x, 0.5-y, 1-z; (ii) x, 0.5-y, -0.5+z; (iii) 1+x, y, z; (iv) 0.5+x, y, 0.5-z; (v) -0.5+x, 0.5-y, 1-z; (vi) -0.5+x, y, 0.5-z; (vii) -1+x, y, z; (viii) x, 1+y, z; (ix) -0.5+x, 1+y, 0.5-z; (x) 1-x, 1-y, 1-z; (xi) 0.5-x, 1-y, -0.5+z; (xii) 1.5-x, 1-y, -0.5+z; (xiii) 2-x, -y, 1-z.

Chapitre IV

Propriétés électriques

Dans ce chapitre, les propriétés électriques sur les composés étudiés au préalable sont analysées et corrélées aux résultats structuraux. Dans une première partie, le principe de la conductivité électrique et les conditions opératoires sont expliqués. Ensuite, les conductivités des composés des deux séries $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Pb, Sr, Cd, Ca}$) cristallisant dans une forme apparentée à $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ type fluorine sont reportées et enfin celles des matériaux du système binaire $n\text{PbO-BiVO}_4$ $n=1$ et 2 et des solutions solides dérivées. Des conductivités sous pression partielle d'oxygène ont également été réalisées et intégrées à la fin de chaque résultat de mesures électriques ; les compositions $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_6$ ont été choisies afin de connaître le type de porteur au sein du matériau. Enfin, une comparaison des conductivités électriques par famille structurale à celles connues dans la littérature est discutée afin d'émettre des hypothèses de relations propriétés électriques – structures.

IV.1. Principe et conditions opératoires

IV.1.1. Mesures de conductivité électrique

La conductivité électrique est une propriété sensible aux transformations qui se réalisent au sein du matériau et sa mesure permet de caractériser la plupart des transitions de phase. La conductivité globale de l'échantillon est mesurée par la méthode des impédances complexes. Une tension alternative est appliquée à l'échantillon et son impédance est évaluée à différentes fréquences. Il peut être démontré, en représentation complexe, dans les cas des conceptions de types ionique et semi-conducteur, que les contributions du matériau, des joints de grain et de l'ensemble « cellule de mesure – électrodes » se traduisent chacune par un arc de cercle, *fig.IV.1*. Dans la pratique, un demi-cercle correspondant au matériau est souvent obtenu vers les hautes fréquences suivi vers les fréquences décroissantes par des arcs de cercle caractérisant la contribution des joints de grain puis celle des électrodes. Une compacité de l'échantillon supérieure à 85% minimise l'influence des joints de grain et permet de réaliser un tracé fiable du cercle du matériau. L'extrapolation du cercle d'impédance du matériau vers les basses fréquences sert à obtenir la résistance du matériau, notée R_m , à partir de laquelle la conductivité σ est calculée à l'aide de la simple formule :

$$\sigma = \frac{1}{R_m} \times \frac{e}{S} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \sigma &= \text{conductivité (S.cm}^{-1}\text{)} \\ R_m &= \text{résistance du matériau (}\Omega\text{)} \\ e &= \text{épaisseur de l'échantillon (cm)} \\ S &= \text{surface de l'échantillon (cm}^2\text{)} \end{aligned}$$

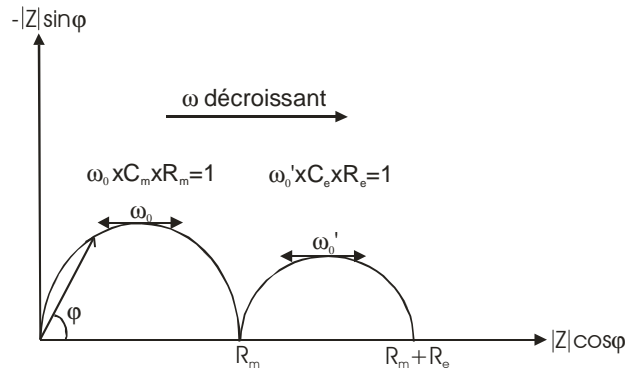


Figure IV.1. : Représentation de l'impédance dans le plan complexe

D'un point de vue pratique, nous avons procédé de la façon suivante. Par pressage uniaxial à froid, l'échantillon pulvérulent est mis sous forme de pastille de diamètre proche de 5 mm. Celle-ci est ensuite chauffée à une température légèrement inférieure à la température de fusion. Ce traitement, appelé frittage, conduit à l'approche de la fusion, à une compacité de la pastille plus élevée ; elle doit être supérieure à 85% de façon à minimiser l'influence des joints de grain. Les faces opposées de la pastille sont alors métallisées afin de permettre un bon contact électrique avec la cellule de mesure ; pour cela, une fine couche d'or est déposée sur chaque face à l'aide de la méthode de pulvérisation cathodique qui consiste à transporter sous vide le métal ionisé entre une cible et le matériau.

L'impédance est mesurée à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170 sous une tension de 1 volt et pour des fréquences variant de 1 à 10^6 Hz. Ces mesures sont réalisées, dans notre cas, à l'air à pression atmosphérique. L'échantillon subit deux cycles chauffage-refroidissement. Des pas de températures (dans notre cas 10°C) déterminent la succession des mesures réalisées après maintien de la température pendant une heure. Le premier chauffage sert au recuit de la pastille et à la stabilisation de l'interface matériau-couche d'or ; les mesures correspondant à cette étape ne sont généralement pas exploitables.

Les données expérimentales, correspondant aux valeurs réelles et imaginaires des impédances, sont traitées à l'aide du programme IMPEDAC, conçu au laboratoire, permettant

de déterminer la résistance du matériau R_m par extrapolation des arcs de cercles, puis de calculer la valeur de la conductivité. De nombreux matériaux ont une conductivité qui varie avec la température selon une loi de type Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$ avec Ea : énergie d'activation. Le tracé du graphe $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ conduit généralement à une droite dont la pente permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation.

IV.1.2. Mesures sous pression partielle d'oxygène

Lorsqu'on fait varier la pression d'oxygène de l'atmosphère environnant des échantillons présentant une mobilité des ions oxydes, une variation de la conductivité électrique totale est observée [Fouletier 1996]. Ce phénomène détermine un domaine d'ionité de l'électrolyte en fonction de pO_2 , domaine en dehors duquel la part de conduction électronique devient trop importante pour être négligée [Desportes 1994]. Les conductivités ionique et électronique varient de façon différente avec la température et la composition du gaz en équilibre avec le matériau. A une température donnée, la conductivité ionique reste constante en fonction de pO_2 , par contre la conductivité électronique varie avec pO_2 .

La variation de la conductivité en fonction de pO_2 à une température donnée peut être représentée de façon schématique, *fig.IV.2*. La conductivité électronique est de type n (σ_n : conduction par les électrons), lorsque la conductivité diminue quand pO_2 augmente. Elle est de type p (σ_p : conduction par les trous), si la conductivité augmente quand pO_2 augmente.

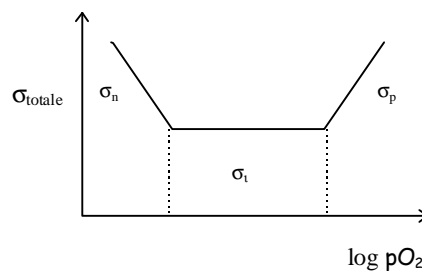


Figure IV.2. : Evolution schématique de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Le domaine d'ionité du matériau correspond à la zone où la conductivité reste constante quand pO_2 varie. Le comportement du matériau est essentiel pour d'éventuelles applications ultérieures. L'étude de la conductivité électrique en fonction de la pression

partielle d'oxygène permet d'identifier le mécanisme de conduction, soit purement ionique, soit mixte ionique/électronique.

Les mesures de conductivité ont été réalisées à une température donnée et à une pression partielle d'oxygène donnée. Le schéma du montage expérimental, *fig.IV.3.*, pour les mesures est le suivant :

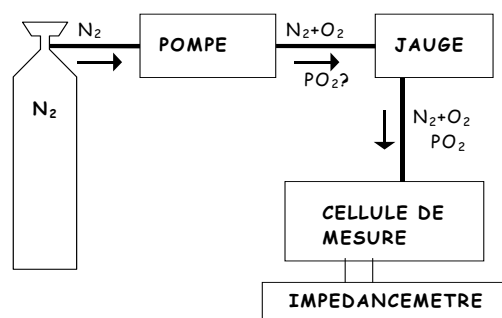


Figure IV.3. : Schéma du montage expérimental

Il est constitué de divers éléments :

- une bouteille de gaz vecteur (N_2 ou Ar) qui permet un travail en dynamique,
- une pompe électrochimique qui impose une pression partielle en oxygène,
- une jauge électrochimique qui mesure la pression partielle en oxygène,
- une cellule de mesure qui contient les échantillons,
- un spectromètre d'impédance complexe avec lequel on réalise les mesures de conductivité.

Le porte échantillon permet de réaliser l'étude de trois échantillons simultanément. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre modèle 1260 de marque Solartron.

Tout d'abord, les conductivités électriques des composés de type structural proche du type fluorine des séries $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ ($M=Pb, Sr, Cd, Ca$) ont été étudiées et ensuite, celles des matériaux du système binaire $nPbO-BiVO_4$ ($n=1$ et $n=2$) et des solutions solides dérivées. Des expériences sous pression partielle d'oxygène ont également été réalisées sur une composition choisie pour chaque famille structurale c'est-à-dire $Sr_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ et $Pb_2BiV_{0.75}P_{0.25}O_6$.

Enfin, ces conductivités électriques ont été comparées par rapport à celles de composés répertoriés dans la littérature.

IV.2. Séries $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$).

IV.2.1. Comportement électrique

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles céramiques de compositions $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ et $M_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ca}$). Les courbes de 1^{er} refroidissement (800°C à 300°C) et de 2nd chauffage (300°C à 850°C) se chevauchent et pour une question de clarté, seule celles du 2nd chauffage sont représentées.

Les propriétés conductrices des échantillons à base de plomb et strontium de la série $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ont déjà été examinées par Lee [2002]. Les conductivités à 500°C et énergies d'activation reportées sont similaires à celles que nous avons mesurées, *tableau IV.1*. Les conductivités diminuent dans l'ordre $\text{Sr} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ca}$, *fig.IV.4*. Le matériau $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$, qui a une meilleure conductivité, montre la plus faible énergie d'activation des 4 matériaux.

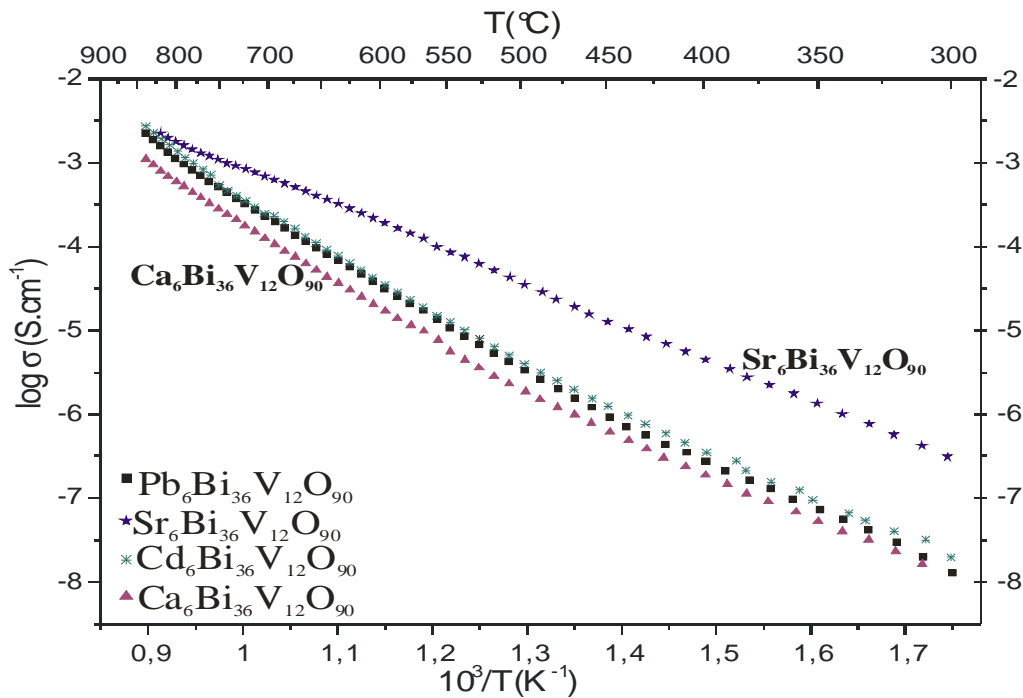


Figure IV.4. : Evolution de la conductivité électrique de la série $M_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}$) en fonction de la température.

Tableau IV.1. : Energies d'activation E_a (eV) et conductivités σ (S.cm⁻¹) des composés $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ (M=Pb, Sr, Ca, Cd).

R(M ²⁺) Coordinance VIII	Composé	σ (S.cm ⁻¹) à 500°C	σ (S.cm ⁻¹) à 800°C	Energies d'activation
1,29	Pb ₆ Bi ₃₆ V ₁₂ O ₉₀	$3,36.10^{-6}$	$1,13.10^{-3}$	1.19
1,26	Sr ₆ Bi ₃₆ V ₁₂ O ₉₀	$3,54.10^{-5}$	$1,78.10^{-3}$	0.91
1,12	Ca ₆ Bi ₃₆ V ₁₂ O ₉₀	$2,28.10^{-6}$	$5,98.10^{-4}$	1.17
1,10	Cd ₆ Bi ₃₆ V ₁₂ O ₉₀	$4,07.10^{-6}$	$1,15.10^{-3}$	1.21

Dans le cas de la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$, au-dessus de 530°C, les propriétés conductrices évoluent suivant l'ordre cationique : Pb > Sr > Ca > Cd, *fig.IV.5*. Cependant le matériau à base de calcium qui présente une énergie d'activation significativement plus faible que les autres se retrouve meilleur conducteur en dessous de 300°C. Les valeurs des conductivités et des énergies d'activation sont résumées dans le tableau IV.2.

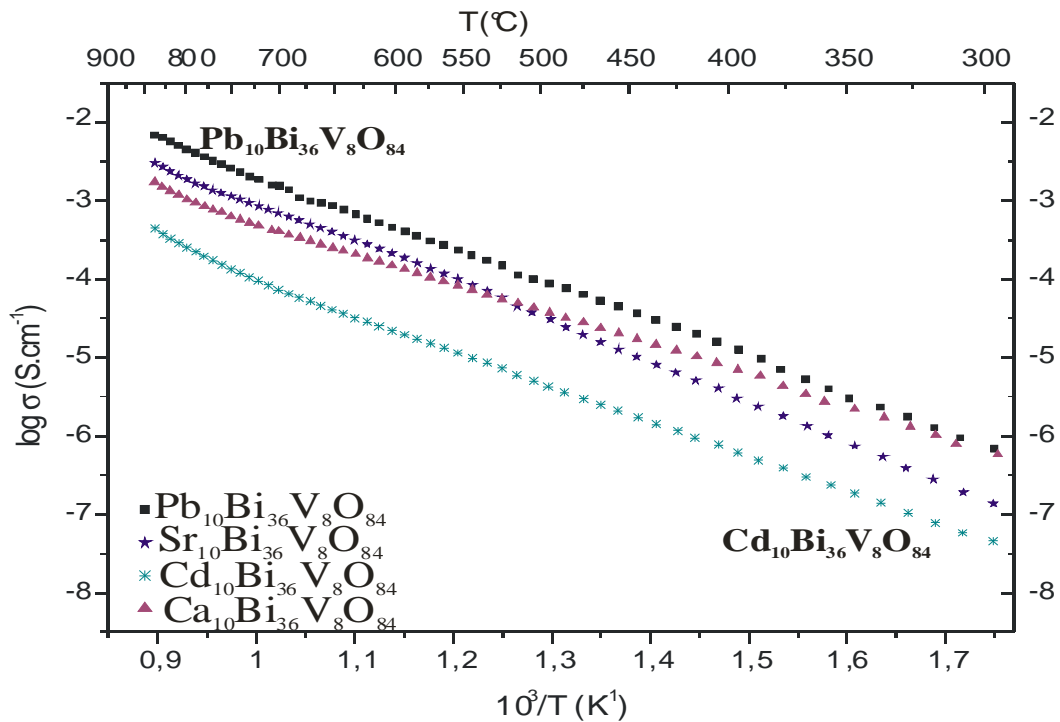


Figure IV.5. : Evolution de la conductivité de la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ ($M=Pb, Sr, Cd, Ca$) en fonction de la température.

Tableau IV.2. : Energies d'activation E_a (eV) et conductivités σ (S.cm⁻¹) à 800°C des composés $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ (M=Pb, Sr, Cd, Ca).

R(M ²⁺) Coordinance VIII	Composé	σ (S.cm ⁻¹) à 500°C	σ (S.cm ⁻¹) à 800°C	E_a (eV)
1.29	Pb ₁₀ Bi ₃₆ V ₈ O ₈₄	$8,91.10^{-5}$	$4,57.10^{-3}$	0,92
2.26	Sr ₁₀ Bi ₃₆ V ₈ O ₈₄	$3,75.10^{-5}$	$1,87.10^{-3}$	1,01
1.12	Ca ₁₀ Bi ₃₆ V ₈ O ₈₄	$3,73.10^{-5}$	$1,05.10^{-3}$	0,79
1.10	Cd ₁₀ Bi ₃₆ V ₈ O ₈₄	$4,27.10^{-6}$	$2,52.10^{-4}$	0,93

La figure IV.6. présente l'évolution de la conductivité isotherme en fonction du rayon du cation divalent (coordinance VIII) à 500°C (a) et à 800°C (b) pour les composés $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$. Pour chaque famille, les performances conductrices augmentent légèrement avec le rayon ionique M^{2+} . Notons également que les matériaux type $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ conduisent légèrement mieux que ceux de la famille $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ à basse température.

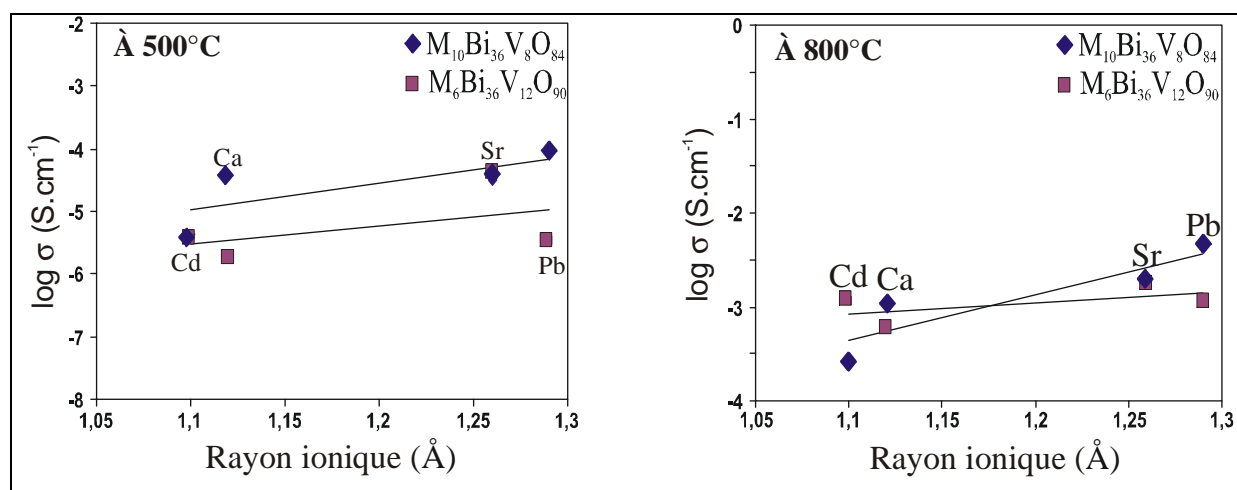


Figure IV.6. : Comparaison des conductivités en fonction du rayon ionique du cation M pour chaque famille $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$, $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ à 500°C et à 800°C.

Nous avons essayé ensuite de corréler l'évolution des propriétés électriques de ces matériaux aux structures. D'un point de vue simplement qualitatif, on pourrait s'attendre à observer, parmi ces matériaux, une meilleure conductivité pour ceux de la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$. Dans les structures de cette famille, les espaces interfeuilletés sont plus larges et comportent des oxygènes, cf. chapitre I, tableau I.5., et la migration des oxygènes serait donc facilitée.

Pour réaliser une corrélation semi-quantitative (niveaux de conductivité et énergies d'activation répertoriés dans les tableaux IV.1. et IV.2), les propriétés électriques de ces matériaux sont analysées en fonction du rayon M^{2+} et en fonction de l'évolution de la modification qu'impose la structure vis à vis d'une maille fluorine non déformée. L'énergie d'activation de $Ca_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$, qui correspond à l'énergie pour faire passer un ion oxyde vers un site voisin, apparaît d'autant plus faible que la déformation d'une maille cubique est importante dans la direction [111], cf. chapitre I, fig.I.20. Cette plus grande facilité de migration intervient parallèlement à la direction [111] lorsqu'il y a écrasement de la maille cubique et donc écartement des cations dans les plans (111); elle intervient perpendiculairement à cette direction et donc dans ces plans (111), lorsqu'il s'agit d'un étirement. Si maintenant, nous faisons abstraction de la déformation, la conductivité électrique traduit la mobilité des ions oxydes dans chaque structure et on s'attend à ce que la conductivité électrique augmente avec le volume de la maille et donc la taille des cations impliqués. A haute température, cette tendance est observée uniquement pour la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$; en effet, le composé $Pb_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ est le meilleur conducteur de cette famille. La plus faible énergie d'activation de l'échantillon à base de Ca est responsable de la modification du « classement » attendu à basse température.

IV.2.2. Comparaison des conductivités électriques

Les courbes des conductivités électriques des composés $Pb_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ et $Sr_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$, meilleurs conducteurs parmi les deux familles présentées précédemment, sont regroupées avec une série représentative d'autres conducteurs ayant chacun une structure apparentée à celle de la fluorine : $Pb_{10}Bi_{34}V_{10}O_{86}$ [Roussel 2002], $Bi_{50}V_4O_{85}$ [Mauvy 2005], $Bi_{46}V_8O_{89}$ [Watanabe 1997] du même système vanadate, $Bi_{14}P_4O_{31}$ [Mauvy 2005] du système phosphate, Bi_2O_3 , $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$ [Watanabe 1996] et la zircone stabilisée substituée à l'yttrium (YSZ) prise comme référence. On remarque tout d'abord que, dans une série de phases homologues entre elles [Roussel 2002, Giraud 2003], les vanadates sont toujours meilleurs conducteurs que les phosphates. De plus, toutes les substitutions du bismuth conduisent à des formes moins conductrices que $\delta-Bi_2O_3$. Parmi les vanadates, $Bi_{46}V_8O_{89}$ s'avère le meilleur conducteur devant $Pb_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ ($\sigma \approx 10^{-4}$ et 10^{-6} S.cm⁻¹ respectivement à 300°C), puis $Pb_{10}Bi_{34}V_{10}O_{86}$, $Sr_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $Bi_{50}V_4O_{85}$ tous trois très voisins. $Bi_{46}V_8O_{89}$ qui présente une énergie d'activation (0,5eV) plus faible que $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$, le détrône en dessous de 300°C, ainsi que la zircone stabilisée YSZ. Comme pour la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$, la faible

énergie d'activation de $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ est associée à une déformation de la structure fluorine avec étirement dans la direction $[111]$. Les phases dérivant de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ne s'approchent malheureusement pas de la valeur tant convoitée $\sigma=1\text{S.cm}^{-1}$ à 750°C . Par contre, l'élimination de la transformation en α s'avère importante puisque la forme α conductrice électronique est à éviter et que la conservation de la céramique est grandement facilitée. En d'autres termes, nos composés conducteurs ioniques ne sont pas aussi performants que la variété $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mais au contraire de celle-ci, des pastilles sont facilement mises en forme puisque aucune transition de phase n'est constatée pour nos produits.

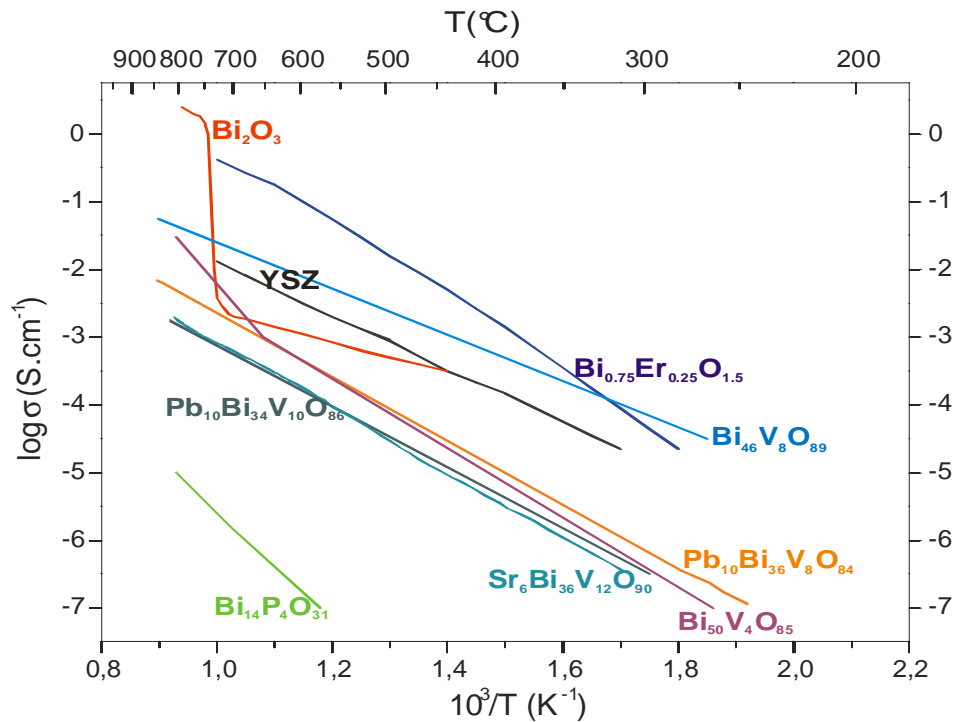


Figure IV.7. : Comparaison des conductivités des matériaux $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ et $\text{Sr}_6\text{Bi}_{36}\text{V}_{12}\text{O}_{90}$ avec Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ et la zircone stabilisée YSZ, et les composés de structures type fluorine $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{34}\text{V}_{10}\text{O}_{86}$, $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$, $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ et $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$.

On peut espérer par optimisation d'une composition entre $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ et $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{36}\text{V}_8\text{O}_{84}$ obtenir un matériau conducteur présentant les performances de la zircone stabilisée et des conditions de préparation de céramiques à température nettement plus basse que YSZ.

IV.2.3. Sous différentes pressions d'oxygène.

Toutes les mesures sous différentes pressions d'oxygène ont été réalisées de la manière suivante :

- Etape 1 : équilibrage de la pression partielle d'oxygène à 320°C,
- Etape 2 : montée en température à 600°C puis à 720°C suivie de la mesure de la conductivité par spectroscopie d'impédance complexe,
- Etape 3 : diminution de la pO₂, descente à 320°C et nouvelle série de mesures.

Ces mesures ont été réalisées en vue de prouver l'intervention des ions oxydes dans le mécanisme de la conductivité de ces matériaux et d'identifier ou non l'implication d'une composante électronique. En fait, aucune influence significative de la variation de pO₂ sur la conductivité de Sr₁₀Bi₃₆V₈O₈₄ n'a été observée ainsi que l'attestent les résultats reportés *figure IV.8*. La conductivité, qui ne peut résulter que de la mobilité des entités légères ou de faible taille donc des ions oxydes, est purement ionique. Il en est vraisemblablement de même pour la solution solide qui dérive de cette composition.

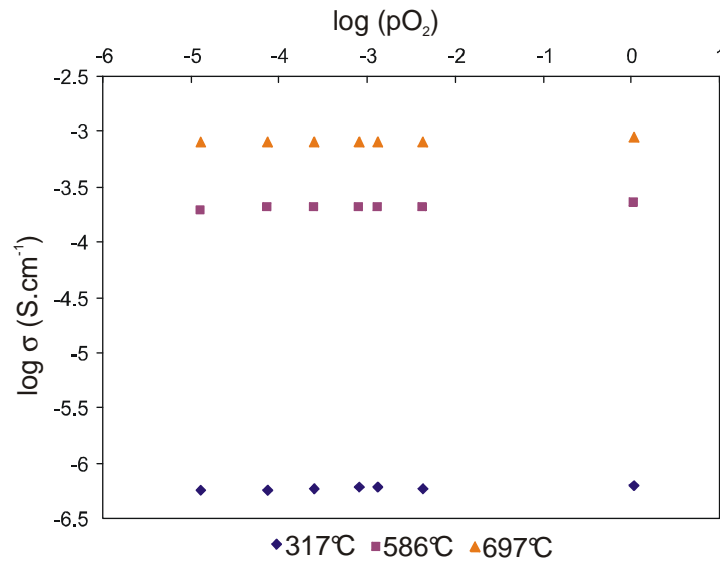


Figure IV.8. : Conductivité de Sr₁₀Bi₃₆V₈O₈₄ en fonction de log(pO₂)

Pour la seconde famille M₆Bi₃₆V₁₂O₉₀, selon Lee [2002], les conductivités de Pb₆Bi₃₆V₁₂O₉₀ et Sr₆Bi₃₆V₁₂O₉₀ ne montrent aucune évolution en partant d'une atmosphère oxygénée jusqu'à une atmosphère d'azote ; la contribution électronique à la conductivité est négligeable. Ces matériaux sont plus vraisemblablement également conducteurs purement ioniques.

IV.3. Famille $n\text{PbO-BiVO}_4$ ($n=1$ et $n=2$).

La conductivité électrique des matériaux PbBiXO_5 ($X=\text{V, P, As}$), Pb_2BiVO_6 et des solutions solides dérivées étudiées précédemment ont été analysées dans cette seconde partie.

IV.3.1. PbBiXO_5 ($X=\text{V, P, As}$) et solutions solides dérivées

La figure IV.9. représente le diagramme d'Arrhénius de la conductivité de 300°C à 800°C pour PbBiXO_5 ($X=\text{V, P, As}$) et les compositions de solutions solides $\text{PbBiV}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5\pm y}$ ($M=\text{Cr, P}$) et $\text{PbBiV}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{O}_{5\pm y}$ ($M=\text{Mn, Cr}$) qui en découlent,. Les courbes du premier refroidissement et du deuxième chauffage sont superposables. Les courbes présentées sur la figure IV.9. sont celles correspondant à l'évolution de la conductivité au premier refroidissement. Les valeurs des énergies d'activation et des conductivités à 300°C et à 800°C sont rassemblées dans le tableau IV.3.

L'équipe de Sinclair [1999] a évalué la conductivité de PbBiVO_5 afin de la comparer au composé $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{VO}_5$ [Bliesner 2001, 2002] qui cristallise dans une maille identique. Après un domaine d'évolution linéaire pour lequel ils estiment une énergie d'activation de 0.8eV, ils observent une déviation de la courbe vers 600°C qu'ils n'attribuent à aucune transition de phase. Par contre pour $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{VO}_5$, ils observent une incurvation vers 575°C qu'ils attribuent à une transformation réversible. Selon eux, le remplacement de Pb^{2+} par Bi^{3+} et Na^+ réduirait les distorsions structurales associées aux paires libres du bismuth et du plomb, et par conséquent faciliterait la modification structurale à haute température. Enfin, ils concluent que les phases PbBiVO_5 et $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{VO}_5$ sont des modestes conducteurs par ions oxydes.

Nous avons également observé un brusque saut de conductivité avec changement d'énergie d'activation décelé entre 710°C et 730°C pour PbBiVO_5 sur la figure IV.9. qui correspond vraisemblablement à l'accident observé par Sinclair [1999] et Vannier [1992]. Aucune modification n'est visible sur thermodiffractogramme X. Ce point reste à élucider mais en première hypothèse pourrait être attribuable au chauffage à la transformation $\alpha \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Par contre, de façon surprenante seul un très faible décrochement est observé dans le graphe au voisinage de 440°C, température proche de celle (450°C) pour laquelle une transition a été révélée par DSC et thermodiffraction X. Une transition structurale entraîne

souvent un saut de conductivité comme dans les exemples présentés Bi_2O_3 et Pb_2BiVO_6 , cf. fig.IV.10.

D'autre part, le vanadate s'avère meilleur conducteur que le phosphate ou l'arséniate.

Concernant les solutions solides dérivées, on peut noter un changement de pente vers 450°C , constaté uniquement pour la composition $\text{PbBiV}_{0.85}\text{Cr}_{0.06}\text{O}_{5\pm y}$ attribuable à la transition $\beta \rightarrow \alpha$. La substitution au chrome avec une composition $x=0.06$ entraîne une amélioration de la conductivité par rapport au matériau non dopé à 700°C . Par contre, le remplacement du vanadium par le phosphore dégrade les propriétés de conduction ionique.

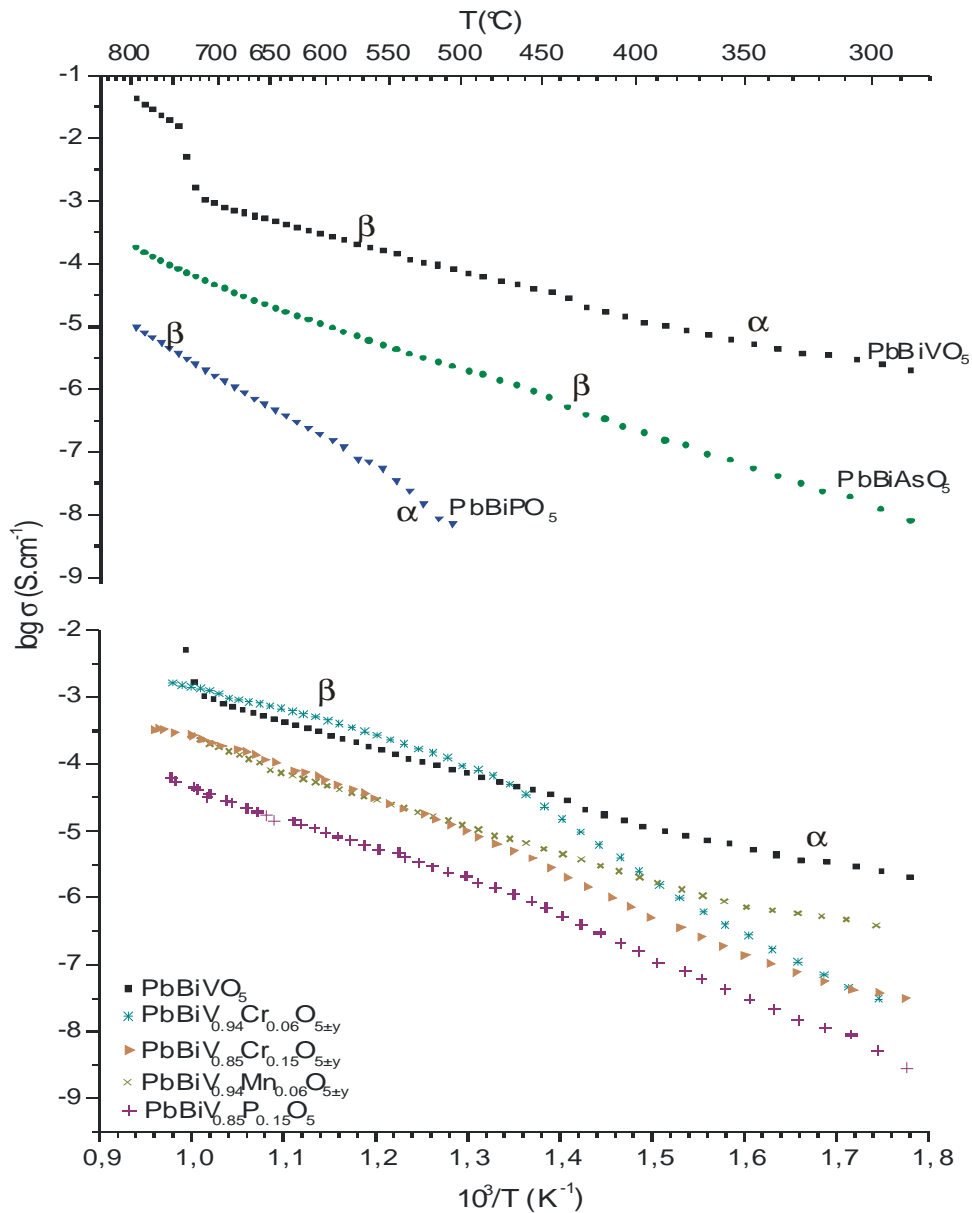


Figure IV.9 : Evolution de la conductivité de PbBiXO_5 ($X=\text{V}, \text{P}, \text{As}$) et des solutions solides dérivées.

Tableau IV.3. : Valeurs des énergies d'activation E_a (eV) et des conductivités σ (S.cm⁻¹) à 300°C (α) et 700°C (β).

Composé	E_a (α)	σ (300°C)	E_a (β)	σ (700°C)
PbBiVO ₅	0.75	$2,64.10^{-6}$	0,81	$9,3.10^{-4}$
PbBiPO ₅	1.85	non mesurable	1,82	$1,68.10^{-6}$
PbBiAsO ₅		$1,98.10^{-8}$	1,06	$4,69.10^{-5}$
PbBiV _{0.94} Cr _{0.06} O _{5±y}	1,49	$3,11.10^{-8}$	0,70	$1,05.10^{-3}$
Composé	E_a (α)	σ (300°C)	E_a (β)	σ (700°C)
PbBiV _{0.85} Cr _{0.15} O _{5±y}	1.08	$2,15.10^{-8}$	0,85	$1,8.10^{-4}$
PbBiV _{0.94} Mn _{0.06} O _{5±y}	0.82	$3,88.10^{-9}$	0,90	$1,77.10^{-4}$
PbBiV _{0.85} P _{0.15} O ₅	1.07	$5,12.10^{-9}$	0,98	$2,83.10^{-5}$

IV.3.2. Pb₂BiVO₆ et les solutions solides dérivées

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur Pb₂BiVO₆ et les composés substitués qui en dérivent ; les courbes d'Arrhénius correspondantes sont représentées sur la figure IV.10. Les caractéristiques électriques (conductivités et énergies d'activation) déterminées pour les formes basse et haute température sont résumées dans le tableau IV.4. ; ces données ne peuvent pas être évaluées pour les phases intermédiaires, à cause de l'étroitesse des domaines de stabilité. Pour Pb₂BiVO₆ et comme pour les échantillons Pb₂BiV_{1-x}M_xO_{6±y} (M=P, Mn, Cr et x=0.06), la séquence de transitions $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta \rightarrow$ mélange $\gamma \rightarrow \delta$ est observée durant le premier chauffage. Pour le taux de substitution x=0.06, la forme haute température dopée au chrome présente la meilleure conductivité de la série.

Dans le cas du phosphore substituant le vanadium, l'augmentation du taux de substitution x permet la transition directe $\alpha \rightarrow \delta$ (x=0.15) et ainsi évite la décomposition intermédiaire de la phase haute température δ lors du chauffage. Deux gammes de composition doivent être considérées pour le domaine haute température : la première dans la région riche en vanadium ($0 \leq x \leq 0.06$) produit une diminution de la conductivité pour la phase δ ; la seconde ($0.15 \leq x \leq 0.25$) conduit à une augmentation de cette propriété, sans permettre toutefois de retrouver les performances initiales de Pb₂BiVO₆. Les courbes d'Arrhénius correspondant au premier refroidissement sont présentées pour les échantillons Pb₂BiV_{1-x}P_xO₆ (x=0, 0.15, 0.25), fig.IV.10b. Pour x=0.15 et 0.25, deux domaines

pseudo linéaires sont observés indiquant une transition $\delta \rightarrow \delta'$ proche de 425°C. Ce comportement peut être associé à la modification $\delta \rightarrow \delta'$ observée vers 350°C au refroidissement sur le cliché Guinier Lenné de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.75}\text{P}_{0.15}\text{O}_6$; un deuxième chauffage de l'échantillon montre de nouveau la transformation $\delta' \rightarrow \delta$. Par conséquent, la modification est parfaitement réversible du point de vue électrique comme du point de vue structural.

Dans le cas où le plomb est substitué par du manganèse, la courbe d'Arrhénius du premier refroidissement pour l'échantillon $\text{Pb}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{BiVO}_{6\pm y}$ (*fig.IV.10b.*) montre deux domaines quasi linéaires qui peuvent être distingués par un changement d'énergie d'activation vers 420°C. Le diffractogramme de la pastille, après broyage, à la fin des mesures de conductivité, est caractéristique de la phase δ' . L'amélioration de la conductivité à basse température est d'environ une demi décade pour les divers échantillons substitués par rapport à Pb_2BiVO_6 ; elle s'accompagne de la stabilisation de la phase type δ' et donc de la disparition de la transformation $\delta \rightarrow \alpha$. Dans la gamme de basse température, la substitution du plomb par le manganèse induit une meilleure conductivité σ .

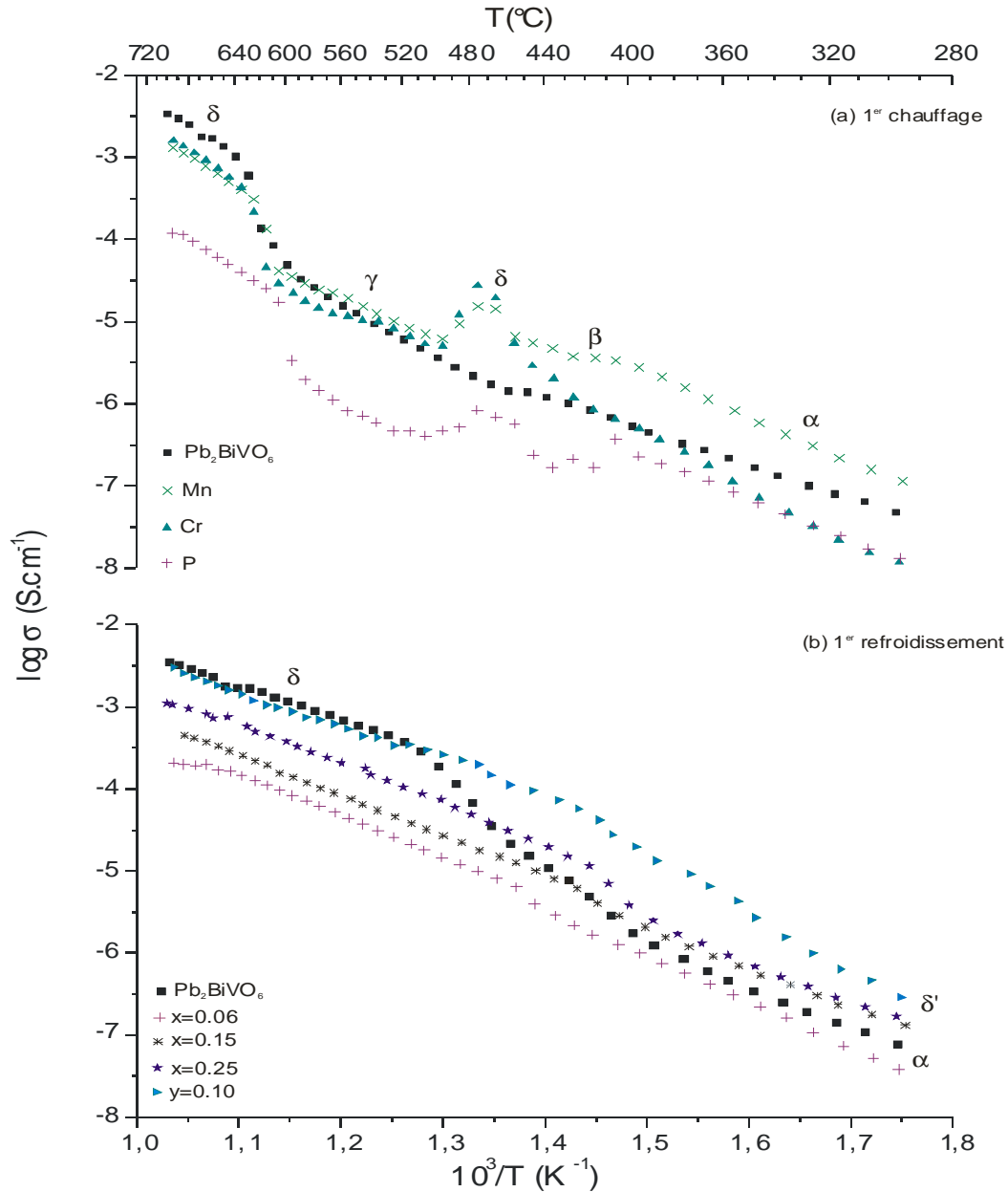


Figure IV.10. : Evolution de la conductivité de Pb_2BiVO_6 , des solutions solides $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{O}_{6\pm y}$ ($M=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{P}$) (a), $\text{Pb}_2\text{BiV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_6$ (b) et $\text{Pb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{BiVO}_{6\pm y}$ (b).

Tableau IV.4. : Energies d'activation et conductivités au chauffage* et au refroidissement à 300°C (α^* ou δ') et à 690°C (δ).

	300°C		690°C	
	Ea (eV)	σ (S.cm^{-1})	Ea (eV)	σ (S.cm^{-1})
Pb_2BiVO_6	0.81*	$4,80.10^{-8}$	1.42*	$3,41.10^{-3}$
	0.89	$7,63.10^{-8}$	0,83	
$\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{6\pm y}^*$	1.07	$1,18.10^{-8}$	1.17	$1,60.10^{-3}$
$\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}_{6\pm y}^*$	1.09	$1,15.10^{-7}$	1.55	$1,30.10^{-3}$

$\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,94}\text{P}_{0,06}\text{O}_6$	1.48*	$3,83.10^{-8}$ *	1.59*	$1,19.10^{-4}$
	1.23	$1,31.10^{-8}$	0.98	
$\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,85}\text{P}_{0,15}\text{O}_6$	0.92	$1,34.10^{-7}$	0.97	$4,43.10^{-4}$
$\text{Pb}_{1,9}\text{Mn}_{0,1}\text{BiVO}_{6\pm y}$	1.25	$1,98.10^{-7}$	0.84	$3,01.10^{-3}$

La conductivité totale du matériau $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_6$ a été testée sous différentes pressions partielles d'oxygène ($p\text{O}_2$). La mise en forme cylindrique de diamètre 10 mm du matériau a été plus facile puisqu'il subit une unique transition $\delta' \leftrightarrow \delta$. Des essais ont été réalisés avec d'autres compositions type chrome et manganèse mais n'ont pas résisté au cycle de frittage. Les courbes en fonction de $p\text{O}_2$ à trois températures 317°C, 586°C et 698°C, *figure IV.11.*, nous montrent une augmentation de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène. Ce comportement correspond à l'existence d'une conductivité mixte avec une contribution électronique très faible : il indique une semi-conductivité de type p.

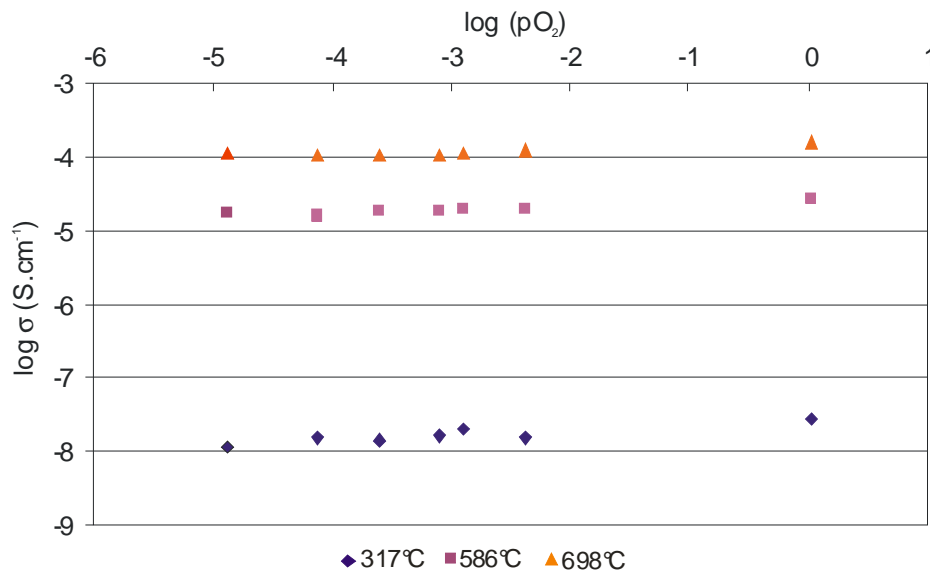


Figure IV.11. : Conductivité de $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_6$ en fonction de $\log (p\text{O}_2)$

IV.3.3. Comparaison des conductivités électriques

La *figure IV.12.* rassemble les courbes de conductivités des composés $n=1$, $n=2$ et $n=4$ [Mizrahi 1995] de la famille $n\text{PbO-BiVO}_4$ cristallisant dans des structures type rubans infinis entourés de tétraèdres VO_4 , et des matériaux conducteurs bien connus comme la zircone stabilisée à l'yttrium YSZ, $\text{BiCuVOX}_{0.1}$ de la famille des BiMeVOX

[Abraham 1990, 1998] et Bi_2O_3 au chauffage ($\alpha \rightarrow \delta$). Comme les BiMeVOX ont été reconnus comme d'excellents conducteurs, le composé BiCuVOX0.1 est pris en exemple, cependant cette conductivité n'atteint pas la valeur de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ces matériaux se réduisent en bismuth métallique après un cycle prolongé à haute température [Watanabe 2001, Capoen 2002]

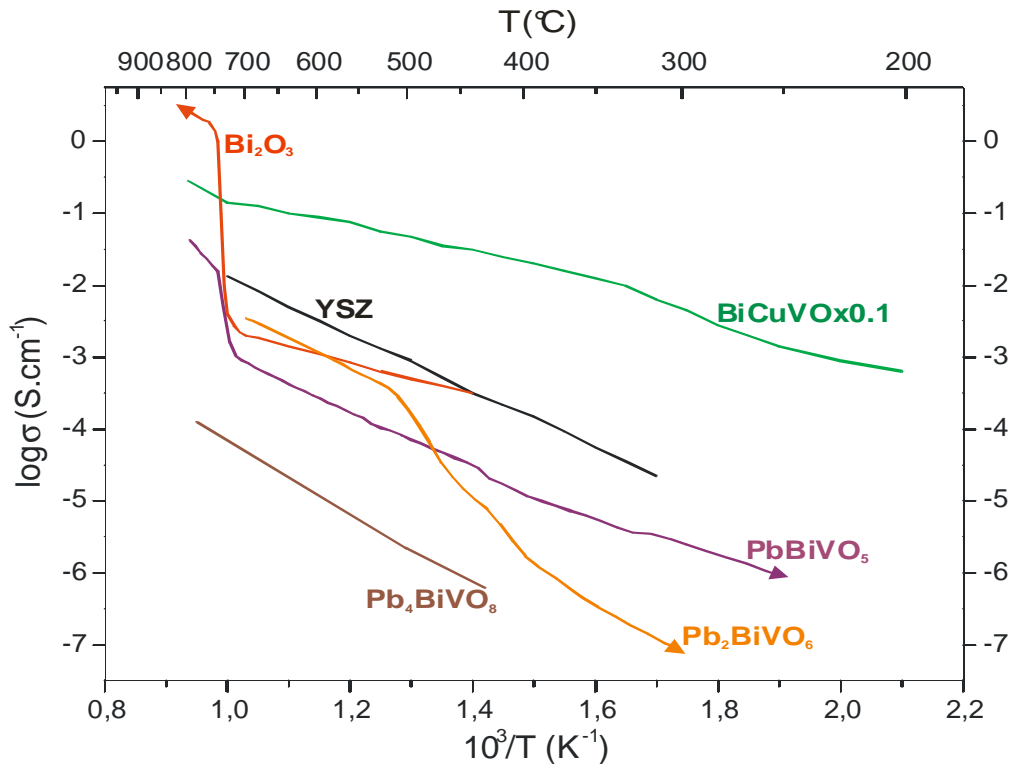


Figure IV.12. : Comparaison des conductivités des matériaux de la série nPbO-BiVO_4 pour $n=1$, $n=2$ et $n=4$ avec BiCuVOX0.1 , Bi_2O_3 et YSZ

Pour notre famille nPbO-BiVO_4 , on remarque que jusqu'à 500°C , plus la teneur en plomb du matériau est importante, plus la conductivité diminue. Cette diminution des performances peut être naturellement reliée aux modifications structurales rencontrées lorsque l'on passe du terme $n=1$ à $n=4$. Il est à priori difficile de constater laquelle des structures devrait être plus propice à la mobilité des anions ou à l'intervention d'une composante électronique de conduction puisque les composés PbBiVO_5 , Pb_2BiVO_6 adoptent respectivement des structures en rubans simples et doubles entourées de six tétraèdres VO_4 bien définies ; la structure de Pb_4BiVO_8 se décrit par une chaîne Pb-O entourée de deux chaînes comportant alternativement du bismuth ou un tétraèdre VO_4 et séparé à chaque fois par un atome de plomb. En faisant abstraction des représentations structurales rencontrées et en faisant un raisonnement simpliste, on remarque qu'en passant du composé caractérisé par

$n=1$ à celui identifié par $n=4$ le volume d'un cation dans une maille diminue ainsi que le contenu en bismuth et le contenu en porteurs de charges O^{2-} , *fig.IV.13*. Ces différentes évolutions apparaissent en faveur de la meilleure conductivité du composé $PbBiVO_5$ et de la classification observée.

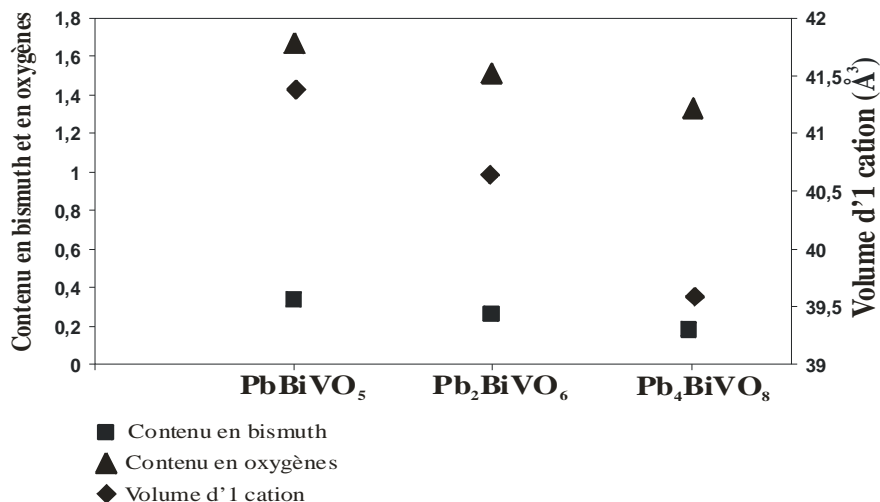


Figure IV.13. : Evolution du volume d'un cation dans une maille, du contenu en bismuth et en oxygènes pour les composés $n=1$, $PbBiVO_5$; $n=2$, Pb_2BiVO_6 ; $n=4$, Pb_4BiVO_8

Au-dessus de $500^{\circ}C$, δ - Pb_2BiVO_6 présente une conductivité voisine à la variante α - Bi_2O_3 et il est meilleur que β - $PbBiVO_5$, lui-même mieux que Pb_4BiVO_8 .

Entre $800^{\circ}C$ et $750^{\circ}C$, le matériau de composition $PbBiVO_5$ se rapproche idéalement de la conductivité de la zircone stabilisée mais il est difficile d'attribuer à la forme β la bonne conductivité observée à cette température.

BILAN

Les mesures de conductivités électriques ont été réalisées sur les matériaux issus des familles $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ ($M=Pb, Sr, Cd, Ca$). $Sr_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $Pb_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ se sont révélés les meilleurs conducteurs pour chaque série.

Les performances électriques de $PbBiXO_5$ ($X=V, P$ et As), Pb_2BiVO_6 et des solutions solides dérivées ont été testées et il s'avère qu'à haute température, les matériaux vanadates non substitués sont meilleurs conducteurs.

Nous avons comparé les conductivités des matériaux les plus conducteurs de chaque série avec des composés trouvés dans la littérature de performances électriques appréciées.

δ - Bi_2O_3 est incontestablement le meilleur conducteur à haute température mais la mise en forme de ce composé reste difficile pour d'éventuelles applications industrielles comme la zircone stabilisée à l'yttrium. Ce dernier adopte une bonne conductivité mais à plus haute température, 1000°C. D'autre part, les BiMeVOX se réduisent après un cycle prolongé à haute température. Nos composés apparaissent moins bons conducteurs. Par contre, ils n'ont pas de problème de stabilité à température ambiante comme ceux apparentés à la fluorine qui ne présentent aucune transformation, donc de stress mécanique dans un large domaine de température. Ils n'ont révélé aucune réduction après un traitement prolongé à 800°C. Dans cette série, $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ [Watanabe 1997] est également meilleur conducteur que la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) et on peut espérer, après optimisation, la synthèse d'une composition dans le système binaire Bi_2O_3 - V_2O_5 ou dans le ternaire PbO - Bi_2O_3 - V_2O_5 aux performances comparables.

Conclusion

Le projet scientifique à l'origine de cette thèse reposait sur le large panel de propriétés intéressantes qu'on semblait en droit d'espérer pour les phases stoechiométriques ou non, signalées ou encore inconnues, du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$. La richesse des résultats obtenus montre que ce projet a été mené à bien lors de l'étude de ce système et de ternaires voisins.

Dans les systèmes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-V}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Pb, Sr, Cd, Ca}$), notre travail s'est porté tout d'abord dans les domaines riches en bismuth, afin d'explorer les propriétés de conduction de matériaux type fluorine. Le composé défini $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ déjà signalé mais dont la structure restait inconnue, illustre la démarche adoptée : au terme de la résolution structurale que nous avons menée par diffraction des rayons X, le problème de discernement du plomb et du bismuth a été abordé par l'utilisation de cations M^{2+} de rayons ioniques voisins tels que Sr^{2+} , Cd^{2+} et Ca^{2+} à partir des compositions nominales correspondantes. Des solutions solides ont ainsi été identifiées, des monocristaux obtenus, et les structures déterminées et affinées sur monocristal. Ces quatre structures dérivent de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de type fluorine.

Partant de la structure du composé $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ [Giraud 2003], la démarche précédente de remplacement du plomb par Sr, Cd et Ca a été testée. Elle a abouti là encore à de nouvelles phases cristallines non stoechiométriques, présentant des surstructures de la forme δ de type fluorine. Une nouvelle solution solide $\text{Pb}_{10(1-x)}\text{Bi}_{36+10x}\text{V}_8\text{O}_{84+5x}$ dérivée de $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ a été mise en évidence. Les résolutions des structures sur monocristaux ont révélé l'existence d'une forme originale, issue de $\text{Pb}_3\text{Bi}_{43}\text{V}_8\text{O}_{87,5}$ ($x=0,7$). Tandis que pour la composition $\text{Pb}_6\text{Bi}_{40}\text{V}_8\text{O}_{86}$ ($x=0,4$) deux variétés sont obtenues.

Cet ensemble de structures résolues sur monocristal a permis l'élaboration d'une modélisation systématique en feuillets tri-couches cationiques dans lesquels les deux couches externes comprennent systématiquement les atomes de vanadium.

Le prolongement de l'étude s'est effectué plus spécialement sur le système binaire $\text{BiVO}_4\text{-nPbO}$. L'étude du terme $n=1$, PbBiVO_5 , a été reprise et développée. Une transition à 450°C a été précisée : la phase basse température α de maille triclinique se transforme en une phase β de maille monoclinique. Les structures de deux cristaux « maclés » des formes α et β ont été résolues respectivement à température ambiante et à 530°C .

Les homologues phosphate et arséniate ont été préparés et leurs comportements thermiques élucidés. Le composé isotype PbBiPO_5 subit, à l'identique du vanadate, une transition de phase à 725°C de même type $\alpha \rightarrow \beta$. PbBiAsO_5 cristallise dans la forme

monoclinique β à l'ambiante et aucune transition de phase n'a été observée lors du refroidissement jusqu'à 100K.

Des substitutions par le manganèse, le chrome, le phosphore et l'arsenic sur le site du vanadium ont permis de mettre en évidence des solutions solides. Il s'agit de solutions solides partielles avec le manganèse et le chrome respectivement jusqu'à des taux $x=0,06$ et $x=0,15$. La substitution est totale pour $\text{PbBiV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_5$. La température de transition est malheureusement observée à plus haute température avec les substituants Mn, Cr et P. Lorsque le vanadium ou le phosphore est remplacé par l'arsenic, la température de transition est abaissée et la forme β est stable à l'ambiante dans le cas de la solution solide $\text{PbBiX}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_5$ ($X=\text{V}, \text{P}$) pour les compositions $x>0,7$.

Dans ce même binaire $\text{BiVO}_4\text{-nPbO}$, le composé Pb_2BiVO_6 subit plusieurs transitions de phase ; il a été réétudié en fonction de la température. Une nouvelle séquence de transitions a été découverte: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta \rightarrow \text{mélange } \gamma \rightarrow \delta$. La phase δ apparaît de façon originale pour se décomposer en un mélange γ et réapparaître de nouveau à plus haute température. La structure de la phase α a été résolue sur monocristal pour la première fois.

La stabilisation de la forme β à température ambiante sur poudre a été recherchée afin de comprendre le mécanisme de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. La structure originale de $\beta\text{-Pb}_2\text{BiVO}_6$ a été déterminée sur monocristal. Cette forme stable à 20°C a été résolue dans un formalisme 4 dimensions : la structure est modulée avec vecteur de modulation incommensurable ; l'existence d'une macle originale avec « coïncidences » numériques a été également mise en évidence sur le monocristal étudié.

Des substitutions ont été réalisées sur le site du vanadium à l'aide du manganèse, du phosphore et du chrome. L'utilisation du phosphore réduit la séquence de transition à $\alpha \rightarrow \delta$ au chauffage, et $\delta \rightarrow \delta'$ au refroidissement pour la composition $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,85}\text{P}_{0,15}\text{O}_6$. La phase α est retrouvée de façon originale par trempe à l'air de δ . Au-delà de cette teneur, la forme δ' est conservée à l'ambiante jusqu'à $\text{Pb}_2\text{BiV}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_6$, puis apparaît ensuite la forme $\delta\text{-Pb}_2\text{BiPO}_6$. En substituant le vanadium par le manganèse et le phosphore, nous avons stabilisé et résolu deux nouvelles structures α' et δ' découlant respectivement des formes α à l'ambiante, et δ à 680°C.

Enfin, une interprétation structurale cohérente a été effectuée en se basant sur la comparaison des polymorphismes de Pb_2BiVO_6 , mettant en évidence un critère principal: l'orientation des tétraèdres VO_4 . Un schéma d'organisation tétraédrique est présenté et illustre

le mécanisme transitionnel avec la phase β comme étant potentiellement un "mélange structural" des phases α et δ' .

Les conductivités électriques ont été systématiquement explorées et étudiées sur des matériaux issus de la première famille structurale de type : fluorine $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ ($M=Pb, Sr, Cd, Ca$), ainsi que des composés du système binaire Bi_2O_3-nPbO , $n=1$ et $n=2$ et quelques solutions solides dérivées. Dans chaque série le composé de meilleure performance électrique a été sélectionné : $Sr_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et $Pb_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ dans la série 1, et $PbBiVO_5$ et Pb_2BiVO_6 dans la série 2. Les courbes de conductivité de chaque série ont été comparées à celles répertoriées dans la littérature. Des corrélations structures – propriétés conductrices ont été soulignées : la série $M_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$, présente davantage d'oxygènes dans des interfeuillets plus larges que les intrafeuillets et, est par conséquent plus conductrice que la famille $M_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$. Les mesures sous différentes pressions partielles d'oxygène, effectuées sur les compositions $Sr_{10}Bi_{36}V_8O_{84}$ et $Pb_2BiV_{0,75}P_{0,25}O_6$, indiquent respectivement une conductivité purement ionique et mixte ionique-électronique de type p.

Ces travaux devraient se poursuivre avec une méthodologie similaire, vers la localisation des atomes de plomb dans les matériaux $Pb_6Bi_{36}V_{12}O_{90}$ et issus de la solution solide $Pb_{10(1-x)}Bi_{36+10x}V_8O_{84+5x}$ afin de définir une formulation de composés définis ou non stoechiométriques.

Le brusque changement de pente observé sur la courbe de conductivité de $PbBiVO_5$ vers $710^\circ C$ et signalée également par Sinclair [1999] et Vannier [1992] devra être examiné plus précisément par thermodiffraction afin d'identifier une éventuelle transition de phase vers $700^\circ C$.

Le composé Pb_2BiVO_6 adopte plusieurs polymorphismes en fonction de la température et la diffraction électronique souligne l'existence de multiples phases supplémentaires, dans les préparations pulvérulentes de type « α et β », mais non caractérisées à ce jour par diffraction des rayons X. La cristallographie électronique est un moyen intéressant de remonter à la structure propre à une cristallite. Des changements de cinétique de chauffage et de refroidissement sont également envisageables pour obtenir et caractériser ces nouvelles phases à l'ambiante.

Bibliographie

A

-
- ⇒ Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G., *Solid State Ionics*, **934**, 40, (1990)
 - ⇒ Abraham F., Debreuille-Gresse M. F., Mairesse G., Nowogrocki G., *Solid State Ionics*, **529**, 28, (1998)
 - ⇒ Abraham F., Cousin O., Mentre O., Ketatni El M., *J. Solid State Chem.* **167**, 168 (2002)
 - ⇒ Allred A. L., Rochow E. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264, (1958)
 - ⇒ Altomare A., Cascaro G., Giacobazzo C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M., "SIR 97", *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 434, (1994)
 - ⇒ Aurivillius B., *Ark. Kem. Miner. Geol.*, **A12**, 1, (1937)
 - ⇒ Azad A. M., Larose S. and Akbar S. A., *J. Mater. Sc.*, **29**, 4135, (1994)

B

-
- ⇒ Battle P. D., Catlow C. R. A., Drennan J. and Murray A. D., *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **16**, L561 (1983)
 - ⇒ Benmokhtar S., El Jazouli A., Chaminade J.P, Gravereau P., Guillen F., De Waal D., *J. Solid State Chem.*, **177**, 4175 (2004)
 - ⇒ Benkaddour M., Obbade S., Drache M. and Conflant P., *J. Solid State Chemistry*, **163**, 300 (1997)
 - ⇒ Blessing R. H., *Acta Crystallogr.*, **A 51**, 33, (1995)
 - ⇒ Bliesner R., Uma S., Yokochi A. and Sleight A. W., *Chem. Mater.*, **13**, 3825 (2001).
 - ⇒ Bliesner R., Uma S., Yokochi A. and Sleight A. W., *Chem. Mater.*, **14**, 1440 (2002).
 - ⇒ Blower S. K. and Greaves C., *Acta Crystallogr. C*, **44**, 587 (1988)
 - ⇒ Bosselet F., Mentzen B. F. et Bouix J., *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1329, (1985)
 - ⇒ Boucher B., Buhl R., Perrin M., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2429 (1971)
 - ⇒ Brixner L. H. and Foris C. M., *Mat. Res. Bull.*, **9**, 273 (1974).
 - ⇒ Brixner L. H., Flippen R.B. and Jeitschko W., *Mat. Res. Bull.*, **10**, 1327 (1975).
 - ⇒ Brown I. D., Alternatt I. D., *Acta Cryst.*, **B 41**, 244, (1985)
 - ⇒ Bruker, Apex-II Version 1.0-27. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 - ⇒ Burla M.C., Camalli C., Carrazzini B., Cascarano G.L., Giacobazzo C., Polidori G. and Spagna R., *J. Appl. Cryst.*, **36**, 1103 (2003)

C

-
- ⇒ Capoen E., Thèse de doctorat, Lille (2002)
 - ⇒ Colmont M., Huvé M., Ketatni E.M., Abraham F., Mentré O., *J. Solid State Chem.* **176**, 221, (2003)
 - ⇒ Cornei N., Tancrét N., Abraham F. and Mentré O., *Inorg. Chem.*, **45**, 4886 (2006)
 - ⇒ Cousin O., Huvé M., Roussel P., Perez O., Steinfink H., *J. Solid State Chem.*, **165**, 324 (2002)

D

-
- ⇒ Darriet J., Launay J. C., Zuniga F. J., *J. Solid State Chem.*, **178**, 1752 (2005)
 - ⇒ Debreuille-Gresse M-F, *Thèse de doctorat*, Lille (1986)
 - ⇒ Demonchy P., Boivin J.C. and Thomas D., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **290**, Série C, 279 (1980)
 - ⇒ Depero L. E. and Sangaletti L., *J. Solid State Chem.*, **122**, 439 (1996)
 - ⇒ Desportes C., M. Duclot, Fabry P., Fouletier J., Hammou A., Kleitz M., Siebert E., Souquet J.L., *Electrochimie des solides*, Chap. I, PUG 1994
 - ⇒ De Wolff P. M., *Acta Cryst.*, **A30**, 777, (1974)
 - ⇒ Drache M., Obbade S., Wignacourt J.P. and Conflant P., *J. Solid State Chem.* **142**, 349 (1999)
 - ⇒ Dudnik E.F., *Ferroelectrics*, **21**, 595 (1978)
 - ⇒ Durif A., *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2815, (1957)

E

-
- ⇒ Evans I. R., Howard J. A. K., Withers R. L., Evans J. S. O., *Chem. Comm.*, **19**, 1984 (2001)
 - ⇒ Evans I. R., Evans J. S. O., Howard J. A. K., *J. Mater. Chem.*, **12**, 2648 (2002).
 - ⇒ Ewald P.P., *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921)

F

-
- ⇒ Fouletier J., Muller C., Pernot E., *Electroceraamics V*, édité par J-L Baptista, J-A LabrinchaA et Vilarinho eds, Univ. D'Aveiro, p37 (1996)

G

-
- ⇒ Gattow G. and Schroder H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318**, 176, (1962)
 - ⇒ Gattow G. and Schuetze D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **328**, 44 (1964)
 - ⇒ Gene V.V., Dudnik E.F. and E.V. Sinyakov, *Sov. Phys. Solid State*, **16(11)**, 2299 (1975)
 - ⇒ Giraud S., Wignacourt J.P., M. Drache, Nowogrocki G., Steinfink H., *J. Solid State Chem.*, **133**, 516, (1997)
 - ⇒ Giraud S., *Thèse de doctorat*, Lille (1999)
 - ⇒ Giraud S., Wignacourt J.P., Swinnea S., Drache M., Steinfink H., Harlow R., *J. Solid State Chem.*, **151**, 181, (2000)
 - ⇒ Giraud S., Mizrahi A., Drache M., Conflant P., Wignacourt J. P., Steinfink H., *Solid State Sciences* **3**, 593, (2001)
 - ⇒ Giraud S., Obbade S., Suard E., Steinfink H., Wignacourt J. P., *Solid State Sciences* **5**, 335, (2003)
 - ⇒ Gualtieri A. F., Immovilli S. and Prudenziati M., *Powder diffraction*, **12(2)**, (1997)

H

- ⇒ Harwig H. A. and Gerards A. G., *J. Solid State Chem.*, **26**, 265 (1978)
- ⇒ Hewston T., Chamberland B., *J. Magn. Mater.*, **43**, 89 (1984)
- ⇒ Huang J., Gu Q., Sleight A.W., *J. Solid State Chem.*, **105**, 599 (1993)

J

- ⇒ Jie Y. C. and Eysel W., *Powder Diffraction*, **10**(2), 76 (1995)
- ⇒ Jie Y. C., *Heidelberger geowissenschaftliche Abhandlungen*, **84**, 1 (1995)

K

- ⇒ Kasatani H., Umeki T., Terauchi H. and Ishibashi Y., *J. Phys. Soc. of Japan*, **60**(4), 1169 (1991)
- ⇒ Kern R., *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **84**, 292 (1961)
- ⇒ Ketatni M., Abraham F., Mentre O., *Solid State Sciences*, **1**, 449 (1999)
- ⇒ Ketatni M., Mernari B., Abraham F., Mentre O., *J. Solid State Chem.*, **153**, 48 (2000)

L

- ⇒ Lee C. S., Lee C. K., Sinclair D. C., Zainal Z. and Hashim M., *Solid State Ionics : Trends in the new millenium*, 553 (2002)
- ⇒ Lee C. K., Lee C. S., Watanabe A., Sinclair D. C., *Solid State Ionics*, **171**, 237 (2004)

M

- ⇒ Malmros G., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 384 (1970)
- ⇒ Mauvy F., Launay J. C., Darriet J., *J. Solid State Chem.*, **178**, 2015 (2005)
- ⇒ Mentzen B. F., Latrach A., Bouix J., *Mat. Res. Bull.*, **19**, 549 (1984)
- ⇒ Mizrahi A., Wignacourt J.P., Drache M., Conflant P., *J. Mater. Chem.*, **5**(6), 901 (1995).
- ⇒ Mizrahi A., Thèse de doctorat, Lille (1996)
- ⇒ Mizrahi A., Wignacourt J. P., Steinfink H., *J. Solid State Chem.*, **133**, 516 (1997).
- ⇒ Moore E. P., Chen H. Y., Brixner L. H. and Foris C. M., *Mat. Res. Bull.*, **17**, 653 (1982)
- ⇒ Morin E., Wallez G., Jaulmes S., Couturier J.C., Quarton M., *J. Solid State Chem.* **137**, 283 (1998)
- ⇒ Mornirolli J.P. and Steeds J.W., *Ultramicroscopy*, **45**, 219 (1992)

N

- ⇒ Nadir S., Swinnea J. S., Steinfink H., *J. Solid State Chem.*, **148**, 295 (1999)
- ⇒ Nihtianova D. D., Angelova S. S., Djonev L. K., Zheleva Ts. S., Tsukeva E. A., Petrov K. P., *J. of Crystal Growth* **148**, 148 (1995)

P

-
- ⇒ Panchenko T. V., Katkov V. F., Kostyuk V. Kh., Truseeva N. A., Schmal'ko A. V., *Ukr. Fiz. Zh.* (Russ. Ed.), **28**, 1091 (1983)
 - ⇒ Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New-York, (1939)
 - ⇒ Perez-Mato J.M., Zakhour-Nakhl M., Weill F., Darriet J., *J. Mater. Chem.* **9**, 2795 (1999)
 - ⇒ Petricek V., Dusek M., JANA2000, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, (2002)
 - ⇒ Petricek V., Dusek M. and Palatinus L., JANA2006, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, (2006)
 - ⇒ Porob D. G. and Guru Row T. N., *Acta Cryst.*, **B59**, 606 (2003).
 - ⇒ Portefaix N., Conflant P., Boivin J-C, Wignacourt J-P and Drache M., *J. Solid State Chemistry*, **134**, 219 (1997)

R

-
- ⇒ Radaev S. F. and Simonov V. I., *Kristallographiya*, **37**, 914 (1992)
 - ⇒ Radosavljevic I., Evans J.S.O., Sleight A.W., *J. Solid State Chem.*, **137**, 143 (1998)
 - ⇒ Radosavljevic I., Evans J.S.O., Sleight A.W., *J. Solid State Chem.*, **141**, 149 (1998)
 - ⇒ Radosavljevic I., Sleight A.W., *J. Solid State Chem.*, **149**, 143 (2000)
 - ⇒ Radosavljevic I., Howard J.A.K., Sleight A.W., *International Journal of Inorganic Materials*, **2**, 543 (2000)
 - ⇒ Rietveld H.M., *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967)
 - ⇒ Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969)
 - ⇒ Roussel P., Giraud S., Suard E., Wignacourt J.P., Steinfink H., *Solid State Sciences* **4**, 1143 (2002)

S

-
- ⇒ Saint+ ver. 5.00, Bruker Analytical X-Ray Systems (1998)
 - ⇒ Sammes N. M., Tompsett G. A., Nafe H. and Aldinger F., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1801 (1999)
 - ⇒ Schönleber A., Meyer M. and Chapuis G., NADA-a computer program for the simultaneous refinement of orientation matrix and modulation vector(s), *J. Applied Crystallography*, **34**, 777
 - ⇒ Shannon R. D., *J. Appl. Phys.*, **73**, 348 (1993)
 - ⇒ Sheldrick G., SADABS 2.03, University of Göttingen, Germany, (2002)
 - ⇒ Sillen L. G., *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, **12 A**, 1 (1937)
 - ⇒ Sillen L. G., *Z. Krist.*, **A 103**, 274 (1941)
 - ⇒ Sinclair D. C., Marinou E. and Skakle J. M. S., *J. Mater. Chem.*, **9**, 2617 (1999).
 - ⇒ Soubeyroux J.L., Devalette M., Khachani N., Hagenmuller P., *J. Solid State Chem.* **86**, 59 (1990)
 - ⇒ Spek A.L., *Acta Cryst.* **A46**, C34 (1990)
 - ⇒ Steinfink H., Dass R. I., Lynch V., Harlow R. L., Lee P. L., *Mat. Res. Bull.*, **40**, 1361 (2005)

T

-
- ⇒ Teichert A., Mueller-Buschbaum H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598**, 319 (1991)
 - ⇒ Thery O., Vannier R.N., Dion C. and Abraham A., *Solid State Ionics*, **90**, 105 (1996)

V

-
- ⇒ Vannier R. N., *Thèse de doctorat*, Lille (1992)
 - ⇒ Vannier R.N., Mairesse G., Abraham A. and Nowogrocki G., *J. Solid State Chem.*, **103**, 441 (1993)
 - ⇒ Vannier R.N., Mairesse G., Abraham A. and Nowogrocki G., *Solid State Ionics*, **70/71**, 248 (1994)
 - ⇒ Van Smaalen S., *Cryst. Rev.* **4**, 79 (1995)
 - ⇒ Verbaere A., Marchand R., Tournoux M., *J. Solid State Chem.*, **23**, 383 (1978)
 - ⇒ Von Engel G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **387**, 22 (1972)

W

-
- ⇒ Wang P. L. and Li D. Y., *Acta Phys. Sin.*, **34**, 235 (1985).
 - ⇒ Watanabe A., *Solid State Ionics*, **96**, 75 (1997)
 - ⇒ Watanabe A., Kitami Y., *Solid State Ionics*, **113-115**, 601 (1998)
 - ⇒ Watanabe A., *J. Solid State Chem.*, **161**, 410 (2001)
 - ⇒ Withers R. L. Schmid S., Thompson J. G., *Prog. Solid State Chem.* **26**, 1 (1998)

X

-
- ⇒ Xun X., Uma S., Sleight A. W., *J. Alloys Compd.* **338**, 51 (2002)
 - ⇒ Xun X., Yokochi A., Sleight A. W., *J. Solid State Chem.*, **168**, 224 (2002)
 - ⇒ Xun X., Uma S., Yokochi S., Sleight A.W., *J. Solid State Chem.*, **167**, 245 (2002)

Y

-
- ⇒ Yamamoto A., Janssen T., Janner A., De Wolff P. M., *Acta Cryst.* **A41**, 528 (1985)

Résumé

Ce travail concerne la recherche de nouveaux matériaux à base de bismuth à propriétés spécifiques plus performantes, ou l'amélioration de propriétés de matériaux connus telles que la conduction ionique pour leur intérêt, en particulier dans le domaine énergétique. Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$, notre travail a porté tout d'abord sur le domaine riche en bismuth. La structure du composé $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ a été déterminée. Le problème de discernement par diffraction X de Bi^{3+} et de Pb^{2+} a été abordé par le remplacement du plomb par d'autres cations M^{2+} tels que Sr^{2+} , Ca^{2+} et Cd^{2+} . Les déterminations structurales sur monocristaux ont révélé des solutions solides. Partant de la structure connue $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$, le remplacement du Pb par Sr, Ca et Cd a abouti à de nouvelles phases cristallines non stoechiométriques. Il s'agit dans ces différents cas de surstructures dérivées de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$.

L'étude s'est prolongée au sein du binaire $\text{BiVO}_4\text{-nPbO}$. Une transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ a été caractérisée pour le terme $n=1$, PbBiVO_5 . Les structures des cristaux «maclés» ont été résolues à l'ambiante et à 530°C . PbBiPO_5 subit une transition analogue. PbBiAsO_5 cristallise dès l'ambiante dans la forme β .

Pb_2BiVO_6 ($n=2$) subit plusieurs transitions structurales α , β et δ . Les structures des formes α et β ont été déterminées sur monocristal ; la résolution de la structure de β a nécessité l'emploi d'un formalisme 4D. Deux nouvelles formes α' et δ' ont été obtenues par substitution du V par Mn ou P. Leurs structures découlent des phases α à l'ambiante, et δ à 680°C . La conductivité électrique des matériaux a été étudiée et des corrélations propriétés de conduction - caractéristiques structurales proposées.

Mots clefs : Transitions de phases, structures cristallines, polymorphisme, solutions solides.

Abstract

This work is focussing on the research for new materials containing bismuth with either specific new properties or improved properties of known materials, such as ionic conduction, in particular for their interest in the field of energy. Firstly, in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ system, our work concerned the bismuth rich domain. The crystal structure of the compound $\text{PbBi}_6\text{V}_2\text{O}_{15}$ was determined. The problem of identification by X-ray diffraction of respectively Bi^{3+} and Pb^{2+} was tackled by the replacement of lead by other M^{2+} cations such as Sr^{2+} , Ca^{2+} and Cd^{2+} . Structural determinations on single crystals revealed the existence of solid solution domains. On the basis of the $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{V}_4\text{O}_{42}$ known structure, the substitution of Sr, Ca and Cd for Pb led to non-stoichiometric crystalline phases. In all cases, they are identified as superstructures deriving from the fluorite type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$.

The second part of that study was devoted to the binary system $\text{BiVO}_4\text{-nPbO}$. A phase transition $\alpha \rightarrow \beta$ was characterized for the term $n=1$, PbBiVO_5 . The structures of "twinned" crystals were solved at room temperature and 530°C respectively, and the structural modifications occurring under the $\alpha \rightarrow \beta$ transition precisely identified. PbBiPO_5 undergoes a similar phase transition, while PbBiAsO_5 crystallizes at ambient temperature under the β form.

Pb_2BiVO_6 ($n=2$) undergoes several structural transitions α , β and δ . Structures of the α and β forms were solved from single crystal data ; the resolution of the β structure required a 4D formalism. Two new forms α' and δ' were obtained by substituting Mn or P for V. Their crystal structures are closely related to respectively the α phase at room temperature, and the δ phase at 680°C . The electrical conductivities of all characterized materials were investigated and correlations were suggested between their conduction properties and their structural characteristics.

Keywords : Phase transitions, crystals structures, polymorphism, solid solutions.